

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VLIV PŘÍDAVKU RECYKLÁTU NA STRUKTURU A
VLASTNOSTI VYSOKOHUSTOTNÍHO POLYETYLÉNU**

THE INFLUENCE OF REGRANULATE ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH DENSITY
POLYETHYLENE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Tadeáš Handlír

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Radka Bálková, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1584/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Tadeáš Handlíř**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Radka Bálková, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Vliv přídavku recyklátu na strukturu a vlastnosti vysokohustotního polyetylenu

Zadání diplomové práce:

Vyhodnotit vliv přídavku recyklátu na strukturu a mechanické vlastnosti vysokohustotního polyetylenu (HDPE). Recyklát představuje jak HDPE z několik let starého výrobku, tak HDPE po několika přejezdech v extrudéru.

Termín odevzdání diplomové práce: 28.5.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Tadeáš Handlíř
student(ka)

Ing. Radka Bálková, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Předložená diplomová práce se zabývá vyhodnocením vlivu přídatku 30, 60 a 90 % recyklátu na strukturu a mechanické vlastnosti vysokohustotního polyetylenu (HDPE), kde recyklát představuje jak HDPE z několik let starého dílu, tak HDPE po několika průchodech extruderem. Změny nadmolekulární struktury byly zkoumány pomocí kalorimetrického měření, které nepoukázalo na degradaci materiálu vlivem násobné extruze. Mechanické vlastnosti byly zkoumány pomocí tahových zkoušek a dynamicko-mechanické analýzy. Obě měření prokázala společný trend, kdy první a druhý průchod materiálu extruderem vedl ke zlepšení mechanických vlastností např. ke zvýšení tuhosti, zatímco vliv třetího a čtvrtého průchodu extruderem neměl na mechanické vlastnosti významný vliv. Z pohledu struktury i mechanických vlastností byl zaznamenán pozitivní vliv kombinace 30 % recyklátu z druhého průchodu s čistým HDPE.

ABSTRACT

The presented diploma thesis deals with the evaluation of the influence of the addition of 30, 60 and 90 % of recycled material on the structure and mechanical properties of high-density polyethylene (HDPE), where recycled material represents both HDPE from a several years old part and material multiple reprocessed by extrusion. The changes of supramolecular structure were examined by calorimetric measurement, which did not indicate degradation of the material due to multiple extrusion. Mechanical properties were investigated by tensile tests and dynamic-mechanical analysis. Both measurements showed the same trend, where the first and second pass of the material through the extruder led to improved mechanical properties, e.g. to increase stiffness, while the influence of the third and fourth passes through the extruder had not a significant effect on the mechanical properties. In terms of the structure and mechanical properties, a positive effect of the combination of material after the second extrusion passing (30%) with virgin material was recorded.

KLÍČOVÁ SLOVA

Vysokohustotní polyetylen, recyklát, regranulát, tahová zkouška, diferenční kompenzační kalorimetrie, index toku taveniny, dynamicko-mechanická analýza

KEYWORDS

High density polyethylene, regrind, regranulate, tensile test, differential scanning calorimetry, melt flow index, dynamic mechanical analysis

CITACE

HANDLÍŘ, Tadeáš. *Vliv přídavku recyklátu na strukturu a vlastnosti vysokohustotního polyetylénu*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131301>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Radka Bálková.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Tadeáš Handlír

PODĚKOVÁNÍ

V první řadě bych chtěl poděkovat své vedoucí diplomové práce Ing. Radce Bálkové, Ph.D. za odborné vedení, ochotu při řešení vzniklých problémů, trpělivost, cenné rady v oblasti polymerních materiálů a celkově velmi příjemnou spolupráci. Dále bych chtěl poděkovat své rodině a přítelkyni, kteří mě během psaní diplomové práce a studia podporovali.

OBSAH

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Úvod | 8 |
| 2 | Teoretická část..... | 9 |
| 2.1 | Polyetylen | 9 |
| 2.1.1 | Typy polyetylenů..... | 9 |
| 2.1.2 | Struktura a vlastnosti polyetylenů | 10 |
| 2.2 | Vysokohustotní polyetylen | 12 |
| 2.2.1 | Výroba vysokohustotního polyetylenů..... | 13 |
| 2.3 | Technologické zpracování polymerů..... | 15 |
| 2.4 | Využití recyklovaného materiálu..... | 21 |
| 2.4.1 | Recyklovaný HDPE ve vědeckých pracích..... | 23 |
| 2.5 | Běžné metody charakterizace polymerního materiálu..... | 30 |
| 2.5.1 | Index toku taveniny | 30 |
| 2.5.2 | Infračervená spektroskopie | 31 |
| 2.5.3 | Termogravimetrická analýza..... | 32 |
| 2.5.4 | Diferenční kompenzační kalorimetrie | 32 |
| 2.5.5 | Tahové zkoušky..... | 34 |
| 2.5.6 | Dynamicko-mechanická analýza..... | 35 |
| 3 | Experimentální část | 38 |
| 3.1 | Materiál..... | 38 |
| 3.2 | Metody charakterizace..... | 39 |
| 3.2.1 | Index toku taveniny | 39 |
| 3.2.2 | Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací | 39 |
| 3.2.3 | Termogravimetrická analýza..... | 39 |
| 3.2.4 | Diferenční kompenzační kalorimetrie | 39 |
| 3.2.5 | Tahová zkouška..... | 39 |
| 3.2.6 | Dynamicko-mechanická analýza..... | 40 |
| 4 | Výsledky a diskuze..... | 41 |
| 4.1 | Index toku taveniny | 41 |
| 4.2 | Složení z FTIR..... | 42 |
| 4.3 | Rozklad vzorků na termogravimetru | 42 |
| 4.4 | Kalorimetrická měření | 43 |
| 4.5 | Mechanické vlastnosti v tahu | 48 |

| | | |
|-----|---|----|
| 4.6 | Dynamicko-mechanická analýza | 51 |
| 5 | Závěr..... | 55 |
| 6 | Zdroje | 56 |
| 7 | Seznam použitých symbolů a zkratk | 59 |

1 ÚVOD

Polymerní materiály jsou syntetické a přírodní materiály, které jsou většinou tvořeny dlouhými řetězci převážně uhlovodíkových sloučenin. Hlavním surovinovým zdrojem pro výrobu syntetických polymerů je ropa, uhlí, ale také celá řada přírodních látek. Výroba a užití syntetických polymerních materiálů ve velké míře přispěli ke stávající kvalitě života po celém světě. Jejich velkou výhodou je značná variabilita vlastností a tím i možností jejich použití, kdy kromě vlastních aplikací mohou nahrazovat i jiné materiály, a díky nízké hmotnosti například snížit spotřebu pohonných hmot. Dnes plastikářský průmysl čelí obrovským tlakům na vytvoření udržitelných postupů vnímavějších k životnímu prostředí, které zároveň nezpomalí současný rozvoj lidské společnosti [1, 2].

Koncem 19. století se průmyslově uplatnilo kolem 10 tis. tun polymerních materiálů za rok. V roce 1930 překročila roční světová výroba polymerních materiálů hodnotu 30 tis. tun, v roce 1949 se přehoupla přes 1 mil. tun a v současné době dosahuje úrovně 359 mil. tun. Do roku 2050 se očekává dosažení 700 mil. tun vyrobeného polymerního materiálu za rok. Termoplasty, mezi které patří také polyetylen (PE), se na světové spotřebě podílejí z 85 %. Proto opětovné využití termoplastů a použitelnost znovu zpracovaných materiálů nabývá na významu. Rostoucí náklady na suroviny, spojené s rostoucími cenami ropy, zvýšenou poptávkou spotřebitelů a zvýšeným povědomím o životním prostředí vedou jak k rozvoji recyklace polymerních materiálů po ukončení jejich životnosti včetně studia vlastností a možností zpracování recyklovaného materiálu [2, 3], tak k vývoji a využití biodegradabilních polymerních materiálů.

Motivací této práce bylo jak opětovné využití odpadu při zpracování vysokohustotního polyetylenu (HDPE) technologií vyfukování, tak HDPE materiálu ze spotřebního dílu po ukončení životnosti. Testován byl vliv přídavku materiálu ze staršího dílu a vliv počtu zpracovatelských cyklů HDPE na mechanické vlastnosti a strukturu. Strukturní změny a entalpické přeměny jako např. teplota tání, skelného přechodu a krystalizace byly sledovány pomocí diferenční kompenzační kalorimetrie, pro studium mechanických vlastností materiálu byla využita dynamicko-mechanická analýza a tahové testy. Pro identifikaci materiálu a přítomných plniv byla u vzorků komerčního recyklátu využita infračervená spektroskopie a termogravimetrická analýza.

Teoretická část práce se zaměřuje na základní vlastnosti HDPE, jeho výrobu, zpracování, uplatnění a změnu struktury a vlastností po přídavku polymerního recyklátu na bázi PE. Dále jsou popsány základní techniky charakterizace struktury a mechanických vlastností, které byly využity v práci. Postup přípravy vzorků a podmínky charakterizace na vybraných přístrojích jsou popsány v experimentální části, která předchází kapitole shrnující výsledky a závěr.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polyetylen

Polyetylen (PE) je semikrystalický termoplast, který patří mezi nejvýznamnější zástupce skupiny polyolefinů, což jsou homopolymery a kopolymery alkenů. Jeho vlastnosti vycházejí z molekulové hmotnosti (MW), prostorového uspořádání merů v řetězci makromolekuly a stupně krystalinity. Tyto vlastnosti jsou primárně závislé na způsobu výroby polyetyleny [4].

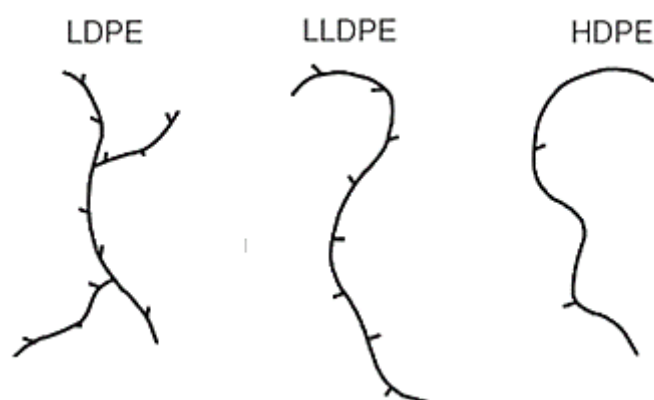
Polyetylen byl poprvé připraven v roce 1898 německým chemikem Hansem von Pechmanem při zkoumání diazometanu. Když jeho kolegové charakterizovali bílou voskovitou látku obsahující dlouhé uhlovodíkové řetězce, nazvali ji polymetylen. První průmyslově využitelná syntéza byla znovu náhodně objevena v roce 1933 Ericem Fawcettem a Reginaldem Gibsonem v závodech Imperial Chemical Industries v anglickém Northwichi. Po aplikaci tlaku 140–170 MPa se ve směsi etylenu a benzaldehydu znovu vytvořil bílý voskovitý materiál. Vzhledem k tomu, že reakce byla zahájena stopovou kontaminací kyslíkem v aparatuře, bylo experiment těžké reprodukovat. Až po dvou letech se podařilo Michaelu Perrinovi připravit vysokomolekulární PE polymerací etylenu v plynné fázi za tlaku 100–200 MPa při teplotě 150–400 °C za přítomnosti iniciátoru kyslíku. Tato vysokotlaká syntéza se stala základem pro průmyslovou výrobu nízkohustotního polyetyleny (LDPE), která začala v roce 1939. Připravit vysokohustotní polyetylen (HDPE) se podařilo až v roce 1954 K. Zieglerovi a G. Nattovi. Tato beztlaková polymerace s využitím katalyzátorů připravených z alkylderivátů hliníku a chloridu titaničitého a její průmyslové využití patří bezesporu k největším úspěchům moderní makromolekulární chemie. Za objevy v oblasti chemie a technologie vysokých polymerů byla oběma vědcům udělena Nobelova cena, K. Zieglerovi v roce 1964 a G. Nattovi o rok později [4, 5].

2.1.1 Typy polyetyleny

Existuje několik typů polyetyleny, které lze rozlišovat podle různých kritérií. Prvním byly postupy použité k jejich výrobě. Tímto způsobem byl rozlišován nízkotlaký a vysokotlaký polyetylen. Dělení takovým způsobem se později stalo nedostačující, protože se podařilo připravit polymery s vlastnostmi původních nízkotlakých i za vysokého tlaku a naopak. Produkty mají rozdílnou molekulární a nadmolekulární strukturu, čímž se liší krystalický podíl i hustota (hustota krystalické fáze PE je 1,000 g/cm³ a amorfní fáze 0,855 g/cm³) a právě proto se hustota a charakteristický tvar řetězce stali základem pro dělení polyetyleny.

Je obtížné stanovit přesnou hranici mezi základními druhy polyetyleny pouze pomocí hustoty, protože její hodnota se z pravidla mění postupně, nikoliv skokem. Vzhledem k tomu se začalo za základní kritérium považovat míra rozvětvení makromolekul, ze kterého vychází řada dalších vlastností. Rozdíly ve tvaru polymerních řetězců tří základních typů PE jsou důsledkem různých polymeračních mechanismů a kopolymerace s alfa-olefiny. Rozdíly v typu větvení polymerních řetězců základních typů PE lze vidět na obr. 1. Lineární polyetylen dnes označujeme jako typ o vysoké hustotě (HDPE), rozvětvený naopak jako typ o nízké hustotě (LDPE, z angl. Low Density). V tab. 1 jsou uvedena označení PE a jejich běžně používané zkratky. Mezi základní druhy polyetyleny se řadí LDPE, HDPE, LLDPE,

ty s hustotou pod $0,915 \text{ g/cm}^3$ mohou být označovány jako ULDPE, produkty o hustotě $0,925\text{--}0,940 \text{ g/cm}^3$ jako MDPE a nově vyvinuté typy s vysokou MW jako HMWPE nebo UHMWPE [4, 6, 7].



Obr. 1: Dělení polyetyleny podle molekulární struktury [8]

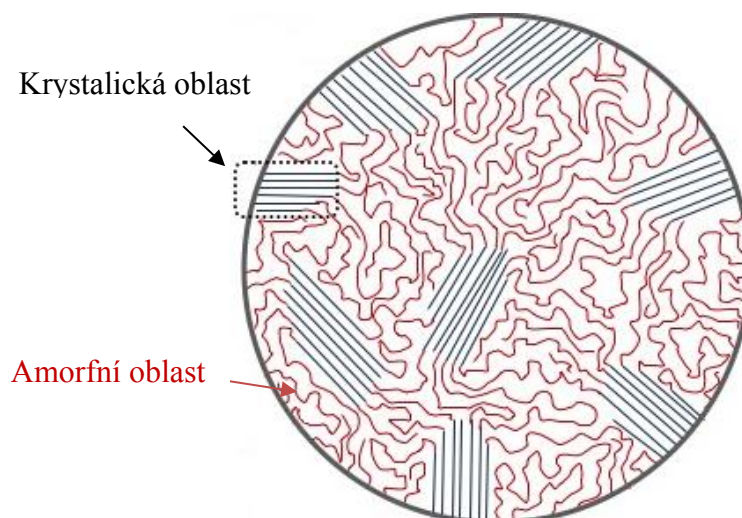
Tab. 1: Přehled typů polyetyleny [6]

| Typ | Zkratka | Hustota (g/cm^3) |
|-------------------------------|---|-----------------------------|
| PE s velmi nízkou hustotou | ULDPE (angl. Ultra-Low Density) | 0,888–0,915 |
| PE s nízkou hustotou | LDPE (angl. Low Density) | 0,910–0,955 |
| Lineární PE s nízkou hustotou | LLDPE (angl. Linear Low Density) | 0,918–0,955 |
| PE se střední hustotou | MDPE (angl. Medium Density) | 0,925–0,940 |
| PE s vysokou hustotou | HDPE (angl. High Density) | 0,941–0,954 |
| PE s vysokou MW | HMW-HDPE (angl. High Molecular Weight HDPE) | 0,944–0,954 |
| PE s ultravysokou MW | UHMW-HDPE (angl. Ultra-High Molecular Weight HDPE) | 0,955–0,957 |

2.1.2 Struktura a vlastnosti polyetyleny

Základní stavební jednotkou PE je uhlíkový řetězec, který nenese žádné substituenty a má schopnost se za určitých podmínek uspořádat do pravidelných strukturních útvarů, kterým se říká krystality. Ty spojují a je obklopují makromolekuly v neuspořádaném amorfním stavu. Úplné uspořádání není možné pro dlouhé řetězce a relativně širokou distribuci jejich délek, proto mluvíme o semikrystalickém polymeru a procesu jeho tvorby říkáme krystalizace. Podíl krystalického obsahu ve struktuře polymeru vychází ze struktury makromolekul a podmínek zpracování (zejména rychlosti chlazení a typu aditiv). Četnost a rozloha krystalických oblastí se zvětšuje se zvětšující se lineárností makromolekul a naopak zmenšuje, např. při prudkém chlazení. Polyetylen se vyznačuje vysokou krystalinitou (45–90 %), která vede k vyšší

mechanické a chemické stabilitě [9]. Schéma nadmolekulární struktury semikrystalického polymeru je zobrazeno na obr. 2.



Obr. 2: Schéma nadmolekulární struktury semikrystalického polymeru [9]

Z pohledu morfologie lze u semikrystalického polyetylénu rozlišit několik strukturních útvarů. Základním stavebním útvarem amorfní fáze je tzv. polymerní klubko, skládající se ze vzájemně propletených makromolekulárních řetězců. Krystalické fáze vznikají paralelním uspořádáním dlouhých řetězců, které se po určité délce skládají a tvoří lamely. Běžné metody zpracování a chlazení však neposkytují vhodné podmínky pro vznik destičkovitých lamel a dochází ke vzniku lamelárních útvarů, kterými jsou sférolit nebo shish-kebab. Sférolit je symetrický útvar rostoucí ze zárodků, které mohou vznikat za izotermní teploty nebo za neizotermní teploty při rychlém chlazení. Specifickým strukturním útvarem je shish-kebab, který vzniká při smykovém toku lineárních řetězců s krátkými bočními větvemi.

Z krystalografického hlediska lze pak u polyetylénu rozlišit tři typy elementárních buněk (ortorombická, monoklinická a hexagonální). Ortorombická (kosočtverečná) struktura je stálá a vzniká při běžném zpracování. Monoklinická struktura je méně stabilní a vyskytuje se u vzorků, které byly vystaveny mechanickému namáhání. Při teplotách nad 60 °C se přeměňuje na ortorombickou. Hexagonální struktura polyetylénu byla sledována po krystalizaci za extrémně vysokých tlaků v laboratorních podmínkách [10].

Polyetylen je za normálních podmínek bílý a v tenčí vrstvě průhledný. Transparentnost vzrůstá s rozvětveností makromolekul a jejich MW. Jakožto termoplast je PE materiál tvárný teplem – zahřátím nad teplotu tání (105–136 °C) se z něj stává tavenina a po ochlazení opět tuhne. Tento proces je reversibilní, což je vhodné nejen pro zpracování ale i pro recyklaci. Polyetylen je stálý v širokém rozmezí teplot, křehne až při -120 °C. Při zvýšených teplotách jsou výrobky z LDPE tvarově stálé až do 90 °C, výrobky z HDPE do více než 100 °C [4,9].

Polyetylen je nepolární, a tedy nenavlhavý plast, který má výborné elektroizolační a dielektrické vlastnosti. Oproti jiným plastům vykazuje vysokou propustnost pro plyny jako např. kyslík nebo oxid uhličitý. Pro vodní páru je však zcela nepropustný. Vzhledem ke své nepolární povaze je schopný odolat při běžných teplotách polárním rozpouštědlům, vodě, kyselinám, zásadám kyselinám a solím. Odolnost PE vůči nepolárním rozpouštědlům, zvláště

za zvýšené teploty, je však značně omezena. Při vyšších teplotách jej napadají i některá polární rozpouštědla. Rozpouští se např. ve vroucím tetrachlormetanu, benzenu nebo toluenu [4].

Hustota PE je menší než vody, nabobtnává a je schopný plovat. Pevnostní vlastnosti PE patří k nejnižším ze skupiny termoplastů a není vhodný pro použití v oblasti konstrukčních aplikací. Z teploty skelného přechodu (T_g) $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ plyne, že PE vykazuje značný kríp, avšak odolnost vůči rázovému namáhání si zachovává i v záporných teplotách. Všechny typy PE jsou značně citlivé na působení UV záření, proto se pro venkovní aplikace musí stabilizovat. Nejčastěji se využívá přídavku 2–3 % sazí. Ačkoliv jsou všechny typy vysoce hořlavé, při hoření nevznikají žádné škodlivé látky, které by mohly nepříznivě ovlivňovat životní prostředí. Pro zlepšení mechanických vlastností PE se často využívá aditiv nebo se vyrábějí kopolymery s jinými olefiny [4, 9].

2.2 Vysokohustotní polyetylen

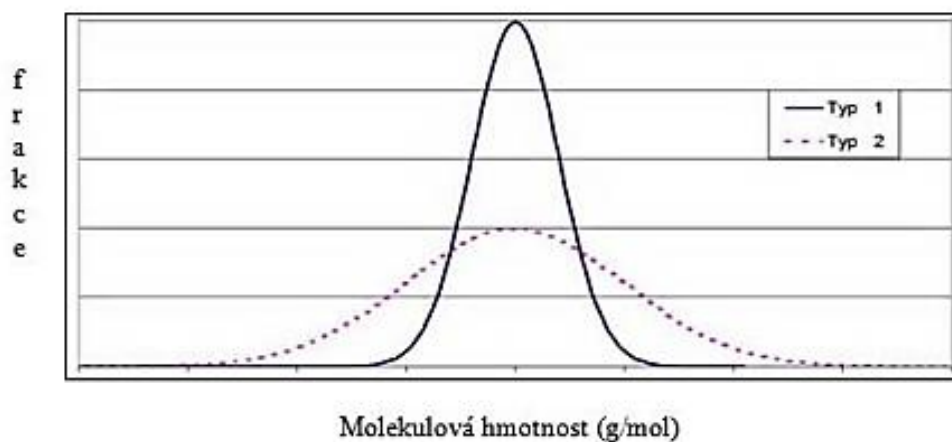
Po tom, co byl HDPE experimentálně připraven ve třicátých letech 20. století, dala aplikace vysokofrekvenčních kabelů během druhé světové války podnět k jeho komerční výrobě. Tento termoplast je k dispozici v různých formách v závislosti na procesu, kterým byl vyroben. Jako materiál s vysokou hustotou je nejtvrdší, ale zároveň nejméně ohebný ze všech typů PE. Vysoká pevnost HDPE je způsobena vysokou krystalinitou (60–80 %) a jeho strukturou, která je oproti LDPE málo rozvětvená a umožňuje vznik mezimolekulárním silám mezi jednotlivými řetězci. Tento polymer může být formován širokou škálou metod pro zpracování termoplastů a je zvláště vhodný tam, kde je vyžadována odolnost vůči vlhkosti, vysoká rázová houževnatost, chemická odolnost, oteruvzdornost, vyšší tepelná stabilita než u LDPE a nízké náklady z pohledu ceny materiálu a jeho zpracování. Nevýhodou je malá odolnost proti povětrnostním podmínkám, vysoké smrštění při zpracování, hořlavost, stabilita ve vysokých teplotách a malá odolnost vůči slunečnímu záření. Rychlost fotooxidačního odbourávání se snižuje s rostoucí krystalinitou, neboť k fotooxidaci dochází přednostně v amorfních částech polymeru. Srovnání vybraných vlastností LDPE a HDPE jsou uvedené v tab. 2.

Tab. 2: Srovnání některých vlastností LDPE a HDPE [6]

| Vlastnost | LDPE | HDPE |
|-------------------------------------|-------------|-------------|
| Hustota [g/cm^3] | 0,915–0,935 | 0,941–0,967 |
| Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$] | 106–112 | 130–133 |
| Pevnost v tahu [MPa] | 7–17 | 18–30 |
| Prodloužení při přetržení [%] | 100–700 | 100–1000 |
| Modul pružnosti [MPa] | 415–795 | 689–1654 |
| Tvrdost [Shore D] | 45–60 | 60–70 |

Vysokohustotní polyetylen lze rozdělit na dva typy dle distribuce molární hmotnosti (MWD). Typ 1, který se vyznačuje užším pásem MWD je používán převážně k výrobě

přepravek na různé druhy zboží. Typ 2, který má širší pás MWD a je využíván pro výrobu netransparentních láhví, kontejnerů nebo potrubí (obr. 3) [11].



Obr. 3: Rozdělení HDPE dle distribuce molární hmotnosti [11]

2.2.1 Výroba vysokohustotního polyetylenu

Průmyslově je dnes HDPE nejčastěji vyráběn dvěma základními technologickými postupy – suspenzním a v plynné fázi. Používané polymerační procesy se dále dělí dle použitého katalytického systému. Procesy HDPE obvykle používají buď Zieglerův typ katalyzátoru (ZN), nebo typ Phillipsův a nově využívané jsou metallocenové katalyzátory označované jako katalyzátory Kamínského typu [6, 12].

Katalyzátory

Ziegler-Nattovi katalyzátory se skládají ze dvou komponent. První je prášek nebo kapalina, která je nazývána katalyzátor a skládá se z derivátů titanu. Druhou částí je tzv. kokatalyzátor tvořený organoaluminíkovou sloučeninou, nejčastěji triethylaluminem ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$). Alkenový monomer je navázán k atomu titanu a tato alkenová molekula se později vloží do vazby uhlík-titan, což vede k prodloužení alkylového řetězce. Vzniklý lineární polymer se vysráží po přidání vody, která odstraní katalyzátor. V průmyslu jsou Ziegler-Nattovi katalyzátory, vynalezené v roce 1953, využívány při teplotách mezi 80 a 95 °C a tlaku etylenu od 0,7 do 1,5 MPa. Tento typ katalyzátoru je používán k syntéze několika druhů PE, nejčastěji však pro výrobu HDPE a LLDPE. Katalyzátory ZN využívají sloučeniny na bázi titanu, obvykle chlorid titaničitý na speciálně připravených nosičích jako např. oxid křemičitý (SiO_2) nebo chlorid hořečnatý (MgCl_2). Dva nejdůležitější komerční postupy pro syntézu PE, které využívají ZN katalyzátoru jsou polymerace v plynné fázi a v suspenzi [12, 13, 14].

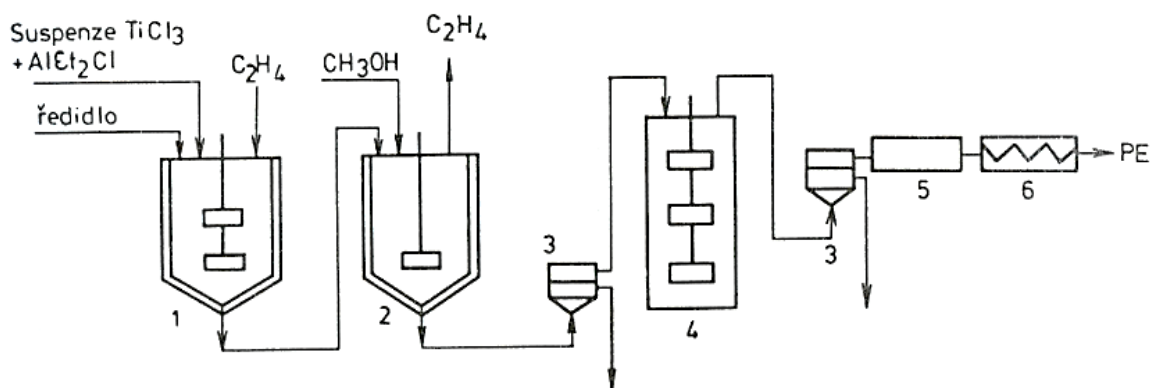
Phillipsovy katalyzátory, založené na oxidu chromu, jsou primárně využívány pro průmyslovou výrobu HDPE a výrazně se podílí na celkové světové produkci PE. Katalyzátory na bázi oxidu chromitého pro výrobu HDPE byly vyvinuty firmou Phillips Petroleum Company v USA v roce 1968. Většina materiálů vyráběných za použití těchto katalyzátorů má prakticky lineární charakter a širokou MWD. Tyto katalyzátory jsou používány na porézních nosičích, většinou na SiO_2 nebo oxidu hlinitém, jejichž struktura a pórovitost má

výrazný vliv na aktivitu katalyzátoru při polymeraci etyleny a na jeho výsledný charakter. Katalyzátory na bázi chromocenu jsou využívány k výrobě polymerů s užší MWD, které jsou použitelné hlavně pro zpracování vstřikováním (přepřavky, trubky apod.). Katalyzátory na bázi bis-trifenylsilylchromátu jsou využívány pro výrobu polymerů se širokou MWD, které jsou vhodné zejména pro zpracování vyfukováním na folie a vyfukované nádoby (zásobníky, potrubí apod.) [11, 12].

Metallocenové katalyzátory jsou většinou využívány pro syntézu HDPE a LLDPE s úzkým pásem MWD. Rozvoj tohoto druhu katalyzátorů začal v Německu v roce 1976, kdy Kaminsky a Sinn objevili vysoce aktivní katalytické systémy založené na zirkonocenových komplexech. Obecně lze strukturu prezentovat vzorcem L_2MX_2 , kde M je přechodný kov IV. skupiny periodické soustavy (Ti, Zr, Hf), L je ligand jako např. cyklopentadienyl, indenyl nebo fluorenyl a X je halogen, alkyl nebo fenyl. Příkladem pak může být sloučenina Cp_2ZrCl_2 . Katalyzátory takového typu se skládají ze dvou složek, první je již zmíněný metallocenový komplex přechodného kovu a kokatalyzátorem je organohlinitá sloučenina metylaluminoxan nebo fluoroaromatická sloučenina bóru [12].

Suspenní polymerace

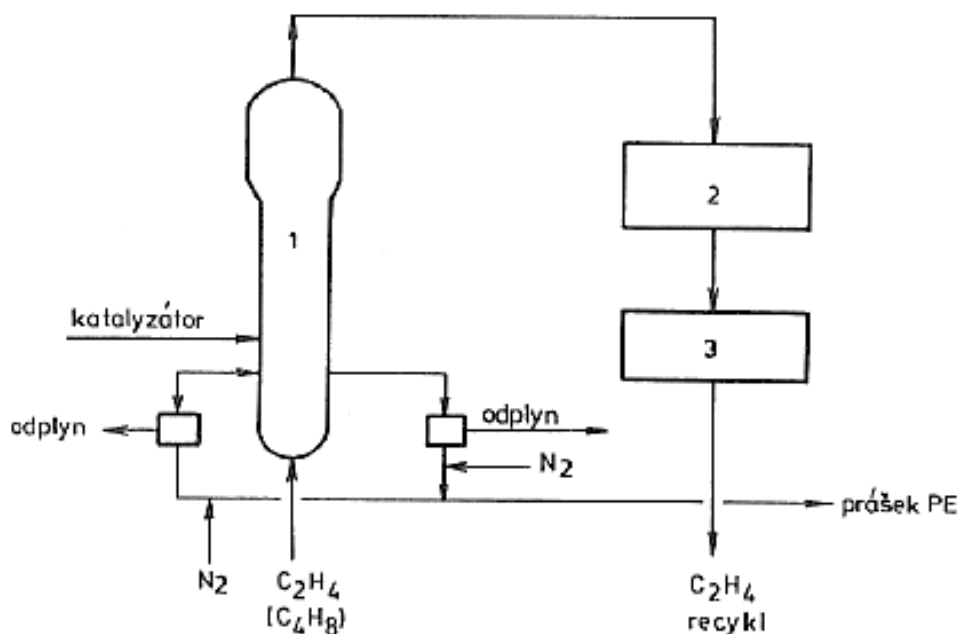
Výroba HDPE suspenzním postupem je prováděna srážecí polymerací etenu za přítomnosti uhlovodíkového rozpouštědla (pentan, hexan, isobutan). Polymerace probíhá při teplotách, kdy je polymer v rozpouštědle nerozpustný. Teplota polymerace je přímo úměrná hustotě HDPE, kdy s nižší teplotou klesá také výsledná hustota produktu. Do reaktoru je za stálého míchání přiváděn čistý etylen spolu se suspenzí ZN katalyzátorů s čistým rozpouštědlem. Hodnota molekulové hmotnosti HDPE je řízena přidavkem vodíku, díky kterému dochází ke štěpení dvojné vazby etyleny, nebo polymerační teplotou. Nezreagovaný monomer je dále recyklován a suspenze polymeru a katalyzátoru v rozpouštědle je vedena do rozkladného reaktoru, kde je rozpouštědlo odpařeno a katalyzátor rozložen pomocí alkoholu při teplotě od 20 do 30 °C. Konverze etenu se pohybuje okolo 95 %. Vyrobený práškový polymer je odstředován, propírán vodou a roztokem NaOH, který neutralizuje HCl. Dále se vysušený polymer homogenizuje, extruduje a granuluje. Rozpouštědlo a nezreagované monomery jsou využity v dalších výrobních cyklech. Klasické schéma výrobního procesu je zobrazeno na obr. 4 [6, 12, 14].



Obr. 4: Schéma suspenzního postupu výroby, 1 – polymerační reaktor, 2 – rozkladný reaktor, 3 – odstředivka, 4 – extraktor, 5 – sušárna, 6 – extruder [6]

Polymerace v plynné fázi

Polymerace v plynné fázi patří mezi nejnovější technologie výroby HDPE, která byla vyvinuta a patentována firmou Union Carbide. Mezi její přednosti patří nízké investiční a provozní náklady, flexibilita a výroba materiálu s širokým rozmezím hustot a MWD. Etylen je společně s vodíkem veden do reaktoru, kde je polymerován ve fluidní vrstvě. Používá se velice aktivní chromový katalyzátor, který je spolu s etylaluminiumdichloridem nanesen na nosiči ze siliky s velmi nízkým obsahem hliníku. Jednotlivé složky jsou míseny pod čistým dusíkem. Výroba probíhá ve věžových reaktorech, kde monomer vstupuje spodem a katalyzátor v pentanu je vstřikován bokem reaktoru. Polymerace probíhá při tlaku 2 MPa a teplotě 85 až 110°C. Práškový PE je následně veden do zásobníků, homogenizován a po přidavku aditiv se za stálého chlazení proudem vody extruderem granuluje. Proces polymerace v plynné fázi je zobrazen na obr. 5 [6, 12, 14].



Obr. 5: Výroba PE postupem v plynné fázi, 1 – reaktor, 2 – vzduchový chladič, 3 – kompresor [6]

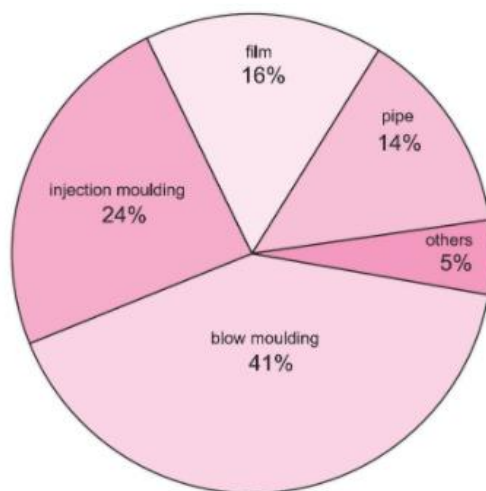
2.3 Technologické zpracování polymerů

Mezi nejvýznamnější faktory, které jsou rozhodující při výběru vhodné technologie patří materiál (struktura a vlastnosti), tvar výrobku a tolerance rozměrů výrobku. Ke zpracování dochází při takových technologických podmínkách, které vyhoví požadavkům zákazníka, ale zároveň nedojde k ovlivnění užitných vlastností materiálu. Například při využití zvýšených teplot je potřeba dbát na to, aby teplota zpracování nepřekročila teplotu degradace polymeru [15].

Technologie, při kterých dochází k výrazné změně výchozího materiálu (např. granulátu) působením zvýšené teploty nebo tlaku se nazývají tvářecí technologie. Do této kategorie je zařazeno vstřikování, vytlačování, lisování apod. Výstupem je již hotový výrobek nebo polotovár pro další zpracování. Naopak tvarovací technologie jsou založeny na následném zpracování polotovaru. Patří sem například tvarování, obrábění, spojování a vyfukování. Při

tvarování může být uplatněn vliv tlaku a teploty. Kromě již zmíněných technologií existuje také řada tzv. doplňkových technologií. Tyto technologie slouží např. k přípravě polymerní hmoty před zpracováním (míchání, sušení, granulace, recyklace) nebo naopak dokončující operace (natírání, potiskování, impregnace) [15].

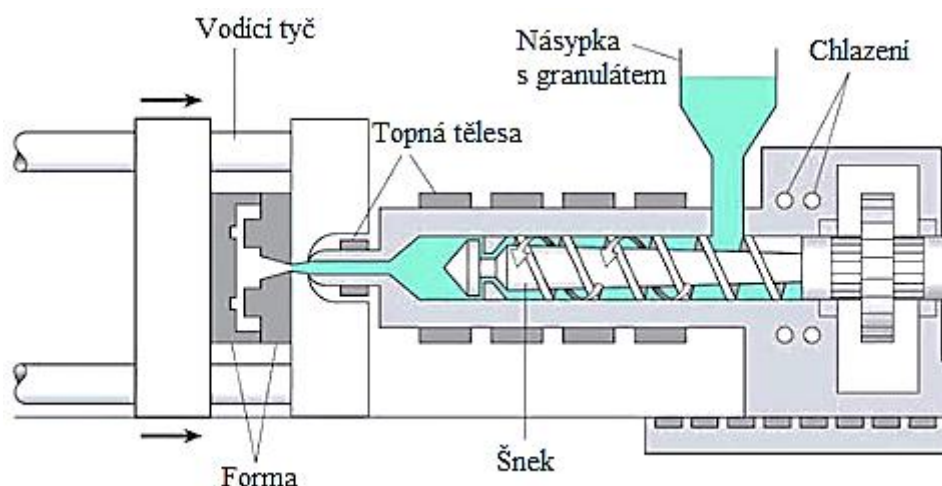
Vzhledem k vysokým požadavkům a nárokům na výrobky z polymerních materiálů z pohledu konstrukční složitosti, funkčnosti a aktuálních zpracovatelských možností polymerů se při výrobě jednoho finálního výrobku můžeme setkat s technologiemi, které patří do všech uvedených skupin. Jak lze vidět na obr. 6, HDPE je nejčastěji zpracováván metodou vyfukování plastů (angl. blow molding) nebo metodou vstřikování plastů (angl. injection molding) [14, 15].



Obr. 6: Využití a technologie zpracování HDPE [14]

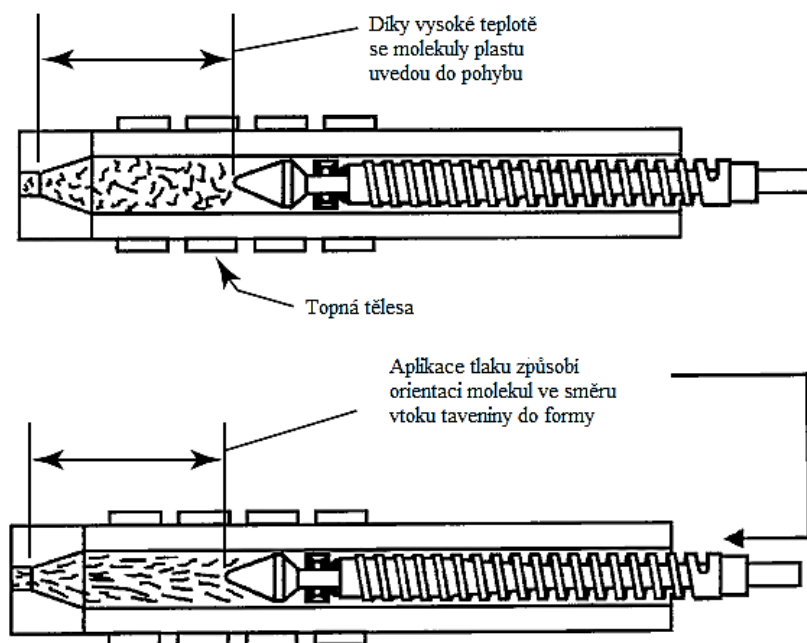
Injekční vstřikování

Jednou z významných technologií, která je využívána pro zpracování HDPE je injekční vstřikování. Tato technologie se dočkala velkého rozmachu až po druhé světové válce, kdy přibližně v roce 1947 začaly vznikat první komerčně využívané stroje. Mezi největší výrobce, kteří se na trhu pohybují již od začátku patří firmy Battenfeld z Rakouska nebo německá firma Arburg. Z jednoduchých lisovacích strojů se v průběhu času vyvinuly sofistikované stroje s mikroprocesorovým řízením, které díky rozsáhlé automatizaci vyžadují pouze minimální zásahy obsluhy. Pomocí technologie injekčního vstřikování lze vyrobit širokou škálu výrobků z různých typů materiálů v rozsahu od několika málo centimetrů až po díly s povrchovou plochou kolem 3 m². Nejrozšířenějším typem je šnekový vstřikovací stroj zobrazený na obr. 7, méně rozšířený je vstřikovací stroj pístový [15].



Obr. 7: Schématické znázornění šnekového vstřikovacího stroje [17]

Technologií vstřikování se rozumí takový způsob zpracování, při kterém je dávka materiálu ve formě taveniny vstříknuta pomocí šneku nebo pístu velkou rychlostí z plastifikační komory do uzavřené dutiny vstřikovací formy. Princip technologie vstřikování je následující. Zpracovávaný plast (ve formě granulí), recyklát nebo regranulát je pneumaticky dopravován do násypky, z níž je následně materiál odebírán šnekem nebo pístem do plastifikační komory. Granulát se v plastifikační komoře působením šneku hněte, homogenizuje a v konečné fázi dopravuje do prostoru ve válci před čelem šneku. V této části dochází také k výraznému působení teploty, která se pohybuje od 40 °C při vstupu do komory až do 400 °C při výstupu z komory v závislosti na typu materiálu. Vlivem tepla se molekuly polymeru dostávají do pohybu a z materiálu se tvoří tavenina. U amorfních materiálů je tento efekt sledován již při mírném zvýšení teploty, zatímco u krystalických materiálů dojde k pohybu molekul až po zahřátí nad teplotu tání polymeru. Materiál je připraven ke vstřiku do formy, jakmile dojde k jeho roztavení. Díky tlaku, který je aplikován na materiál, dochází ke srovnání orientace polymerních řetězců takovým směrem, aby bylo možné je protlačit do dutiny formy. Působení tlaku a teploty na materiál v průběhu procesu je zobrazen na obr. 8. K plnění formy dochází vstříknutím taveniny do uzavřené prázdné formy axiálním posunem šneku. Vstřikovací rychlost je u většiny výrobků konstantní, daná konstantní rychlostí axiálního posunu šneku. Po naplnění formy dosahuje proces tlakového maxima, které převyšuje nastavenou teplotu. Tuhnoucí materiál má díky vyššímu tlaku v povrchových vrstvách vyšší hustotu, která vyvolává anizotropii vlastností výstřiku. Při nedostatečné tuhosti formy nebo přidržovací síle může dojít v této fázi procesu k nepatrnému pootevření formy, tzv. dýchnutí. To se může projevit kolísáním hmotnosti výstřiku nebo vznikem otřepů [15, 18, 19].



Obr. 8: Schématické znázornění působení tlaku a teploty na polymerní materiál [18]

Důležitým krokem procesu je interval dotlačování, který má na vlastnosti výrobku významný vliv. Dochází při něm k nahrazování úbytku materiálu, který je způsoben smrštěním hmoty při chlazení ze zpracovatelské teploty na teplotu formy. Příliš vysoký dotlak omezuje pohyblivost makromolekul a vyvolává pnutí ve výstřicích a kroucení. Naopak nízký dotlak může způsobit povrchové propadliny, vnitřní staženiny (lunkry) či mikropórovitost. Dotlačování je ukončeno po zatuhnutí vtoku a ukončení dalšího vstupu taveniny do formy.

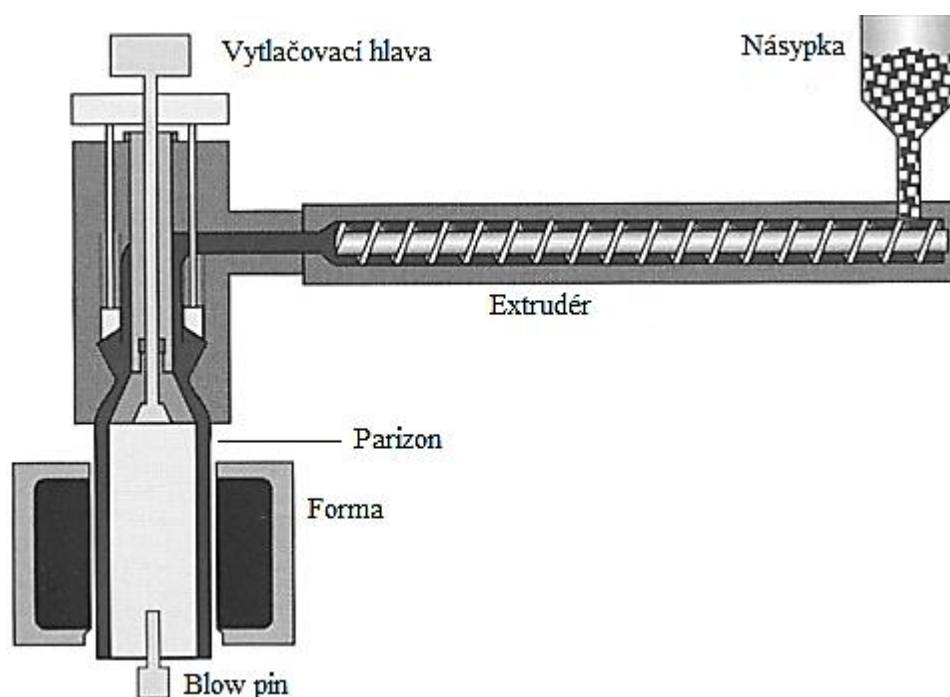
Vstříknutím materiálu do formy začíná proces chlazení. Chladicí kanály formy obsahují chladivo, obvykle vodu, která cirkuluje formou a odvádí materiálem přivedené teplo. Snížení teploty materiálu způsobí zastavení pohybu molekul v povrchu materiálu, který je v kontaktu s formou, vnitřní molekuly jsou však stále schopny pohybu a dochází k jejich dodatečnému uspořádání, které může způsobit sekundární smrštění výrobku. Doba chlazení výrazně ovlivňuje délku vstřikovacího cyklu, proto je volena teplota formy co nejnižší, ovšem tak, aby nebyla narušena kvalita povrchu a nedošlo k nechtěné změně tvaru vlivem sekundární krystalizace [15, 18, 19].

Jedním z nejdůležitějších aspektů každého vývoje produktu, který využívá technologii vstřikování plastů, je výběr správného materiálu, který přímo ovlivňuje operaci formování a funkčnost výrobku. Před výběrem materiálu musí být zvážena funkce dílu, požadovaná pevnost, odolnost, pružnost, barva a neméně důležitou součástí je také cena. Zpracovávanými materiály jsou nylon (PA), polykarbonát (PC), polyoxymetylen (POM), polystyren (PS), akrylonitril butadien styren (ABS), nejčastěji však polypropylen (PP) a PE [15, 19].

Vytlačovací vyfukování

Vyfukování je nejvýznamnější metodou zpracování HDPE. Tato metoda, která využívá téměř polovinu světové produkce HDPE, se stala významnou v roce 1930, kdy E. Ferngren vyvinul láhve vyráběné z acetátových vláken z celulózy. Výrazný vývoj nastal v Evropě po druhé světové válce, kdy došlo k vývoji automatických vyfukovacích strojů, a společnosti jako Krupp Kautex nebo Bekum jsou lídry ve výrobě vyfukovacích strojů dodnes. Vyfukování je technologie, která umožňuje produkci dutých výrobků tvarováním extrudovaného materiálu do tvaru formy pomocí stlačeného vzduchu [20, 21].

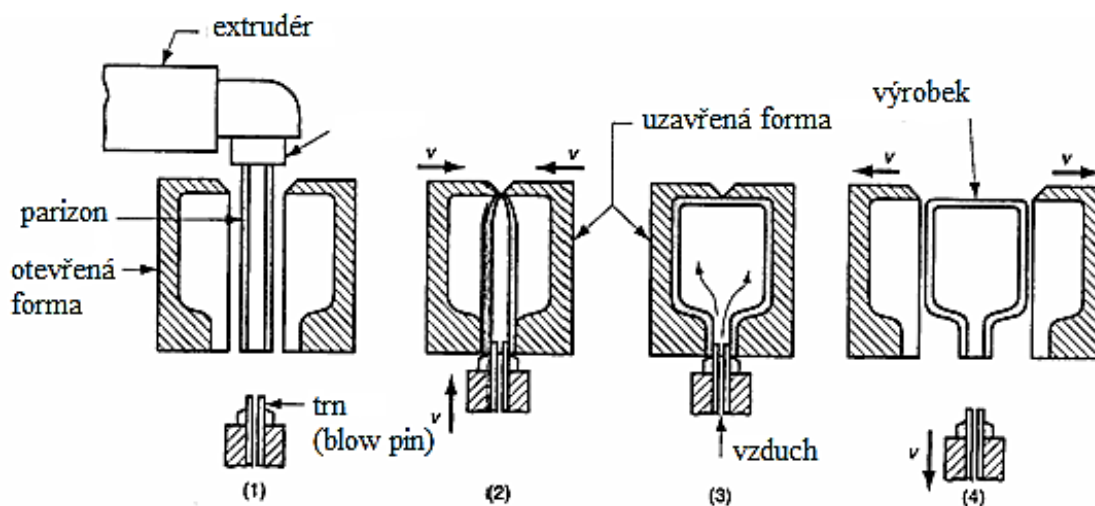
Proces začíná v zóně dopravy materiálu (vstupní zóna), kde je plast, uváděný násypkou do vytlačovacího stroje ve formě granulí nebo prášku, zachycován šnekem. Materiál je postupně stlačován a zahříván a posouvá se směrem k hlavě vytlačovacího stroje. Pohyb materiálu je podmíněn třecími silami mezi ním, povrchem šneku a vnitřní stěnou pouzdra extruderu. Podmínkou správné funkce je, aby byly třecí síly mezi materiálem a stěnou pouzdra vyšší než mezi materiálem a povrchem šneku, což umožňuje klouzání materiálu po povrchu šneku a jeho pohyb směrem k hlavě. Při příliš vysoké teplotě stěny pouzdra by docházelo k tání povrchové vrstvy materiálu a tím by se snížilo tření o stěnu pouzdra, materiál by začal klouzat po jeho povrchu a otáčet se se šnekem – tím by se pohyb materiálu kolem šneku přerušil. Takto je polymer dopraven do zóny tavení, kde se díky zvýšené teplotě pouzdra extruderu a teplem vzniklým třením převádí na taveninu. Vzniklá tavenina pokračuje do vytlačovací zóny (výstupní), která je konečnou částí šneku. Schéma vyfukovacího stroje je zobrazeno na obr. 9 [4, 19, 20, 22].



Obr. 9: Schéma vyfukovacího stroje [21]

Z výstupní zóny materiál pokračuje do vytlačovací hlavy, která vytlačí polotovar ve tvaru duté trubky tzv. parizon, který je schopný plastického přetvoření. Jakmile je parizon dostatečně dlouhý, je přidržen střižnými nůžkami a nasazen na trn. Zavřením formy dojde

k vylišování hrdla výrobku. Následně dojde pomocí stlačeného vzduchu k vyfouknutí, které způsobí rozptření materiálu po vnitřních stěnách formy. Díky formě chlazené vodou výrobek ztuhne a je schopný si zachovat tvar formy. Poté je potřeba manuálně nebo pomocí robotických stanic odstranit vzniklé přetoky od svárových ploch. Kromě zmíněné možnosti používání vyfukovacího trnu se v menší míře využívá i vyfukovací jehla, která se zapíchne do parizonu a přivede stlačený vzduch. Vyfukování výrobku pomocí trnu je zobrazeno na obr. 10 [20, 22].



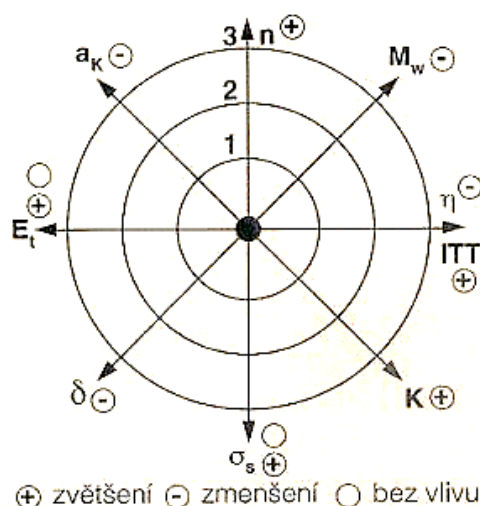
Obr. 10: Schéma procesu vyfukování a formování výrobku [23]

Výhodou procesu vyfukování je jednoznačně velká flexibilita. Dnes existují stroje, které vyrábějí oční kapátka až v 72 dutinách najednou nebo stroje vyrábějící obrovské sudy o objemu několika desítek litrů. Byly vyvinuty stroje uzpůsobené pro různé aplikace a obecně by se daly rozdělit na obalový a průmyslový sektor. Stroje obalových materiálů nejčastěji produkují láhve a ostatní nádoby. Průmyslový sektor je dále rozdělen na automobilový a technický. Pro tyto účely jsou vyráběny palivové nádrže, vzduchová potrubí, odpadkové kontejnery a mnoho dalších výrobků. Jednou z nevýhod tohoto procesu je vznik velkého množství přetoků, které musí být z výrobku odstraněny. U většiny výrobků jsou přetoky rozebrány a znovu využity v následujícím procesu, to však zvyšuje nepředvídatelnost procesu a možnost kontaminace čímkoliv, co se dostane do oběhu materiálu. Některé výrobky však vyžadují výrobu pouze z nového materiálu, např. výrobky pro medicínské aplikace, což by bylo pro některá průmyslová odvětví finančně neúnosné [20].

2.4 Využití recyklovaného materiálu

Rozsáhlé využití polymerních materiálů také v každodenním životě s sebou nese vznik velkého množství polymerního odpadu. Na území západní Evropy každoročně vznikne více než 17,5 milionů tun polymerního odpadu. Rozdíly ve vlastnostech a složení u různých typů polymerních materiálů brání zavedení obecného postupu recyklace. Z těchto důvodů ještě nedávno končilo až 70 % polymerního materiálu na skládkách bez dalšího využití. V dnešní době se situace zlepšuje a procento znovu využitého polymerního materiálu neustále roste [24].

Odpad lze podle vzniku a vlastností rozdělit na technologický a užitný. Technologický odpad zahrnuje materiály vzniklé v průběhu výroby např. přetoky a vadné výrobky, užitný odpad zahrnuje produkty, které již byly využívány v rozdílných aplikacích, např. tříděný odpad ze spotřebního zboží, automobilů atd. Technologický odpad je využíván častěji z důvodu známého složení materiálu, čistoty, poměrně dobré kvality a jednoduchosti vrácení materiálu do procesu výroby. Naopak užitný odpad může být znečištěn (prach, mastnota, zbytky potravin, léčiv aj.) a polymer je více či méně znehodnocen stárnutím (ztráta pevnosti, houževnatosti, barevné změny). Předpokládaný vliv počtu recyklací na strukturu a vlastnosti semikrystalických termoplastů jako je HDPE je zobrazen na obr. 11 [19, 22, 25, 26].



Obr. 11: Vliv počtu recyklací u semikrystalických termoplastů na strukturu a vlastnosti (n – počet recyklací při opakovaném vstřikování, M_w – molekulová hmotnost, ITT – index toku taveniny, ρ_s – pevnost v tahu, E_t – modul pružnosti, K – obsah krystalického podílu, η – viskozita taveniny, δ – tažnost, a_k – vrubová houževnatost): \oplus značí navýšení hodnoty a \ominus znamená zhoršení [26]

Technologický nebo užitný odpad je možné znovu zpracovat buď ve formě recyklátu nebo regranulátu. Recyklát představuje plastové díly, které byly před dalším použitím pouze nadrceny nebo rozemlety. Regranulát je rozemletý odpad, který byl před dalším zpracováním opětovně granulovaný např. vytlačení materiálu skrz granulační hlavu a následným nasekáním.

Použití recyklátu v podobě drceného materiálu má výhody v ohledu na stabilitu taveniny, jelikož materiál nebyl opětovně tepelně namáhán. Jedním z nejčastěji používaných mlýnů pro tyto účely je nožový mlýn, který sestává z několika nožů uložených radiálně kolem rotoru

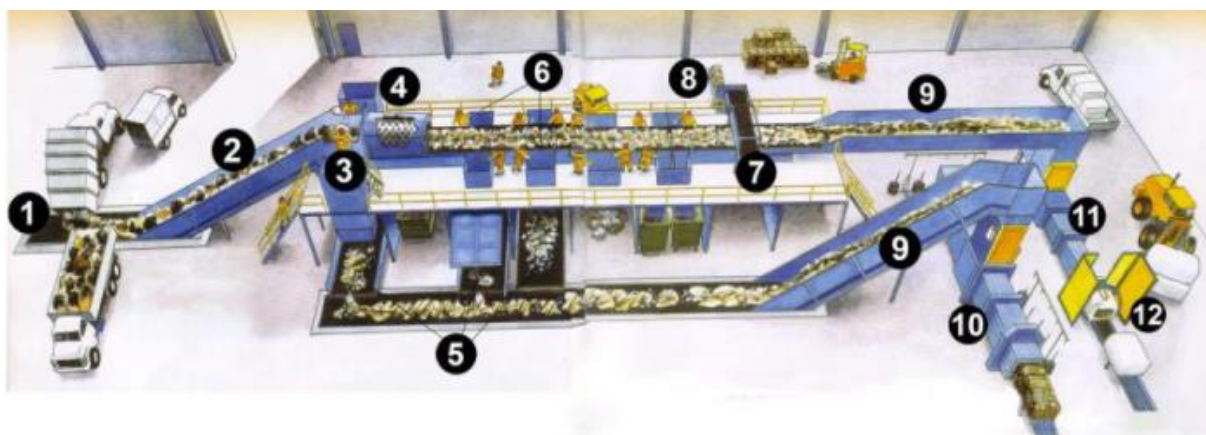
spolu s dalšími noži. Materiál je drcen a stříhán dle velikosti síta, kterým následně propadává. Výhodou mlýnů je poměrně vysoká rozměrová stabilita namletého materiálu s malým prachovým podílem.

Regranulace nejčastěji probíhá na jednošnekových nebo dvoušnekových vytlačovacích strojích, na které navazuje chladicí zóna a granulační jednotka. Tento typ materiálu je po zpracování granulometricky rovný původnímu materiálu a výhodou je možnost aplikace různých aditiv (stabilizátory, plniva, pigmenty a další) ke zlepšení užitných a zpracovatelských vlastností. Nevýhodou regranulace je energetická náročnost procesu a vysoké teplotní a smykové namáhání, které může způsobit další degradaci polymeru.

Zpracování odpadu závisí na jeho znečištění, a z tohoto pohledu lze odpad rozdělit do čtyř skupin:

1. Čistý tříděný odpad (např. přetoky, odřezky, vtokové zbytky) vzniká v průběhu procesu zpracování plastů, jako je PA, HDPE, LDPE, PP.
2. Znečištěný tříděný odpad (např. zemědělské fólie, obalové fólie, pytle na hnojiva)
3. Čistý netříděný odpad (např. vícevrstvé desky a fólie, tkaniny, kompozity)
4. Znečištěný netříděný odpad (láhve, kanystry na olej, kobercoviny, kabeláž atd.)

Třídění do jednotlivých kategorií probíhá postupem zobrazeným na obr. 12. Finanční náročnost zpracování polymerního odpadu výrazně vzrůstá se stupněm jeho znečištění. V případě zpracování odpadu první kategorie se jedná o proces zvládnutelný přímo ve zpracovatelských závodech, kdy je materiál drcen a v přiměřeném množství vrácen zpět do procesu výroby. U odpadu druhé kategorie je již proces složitější a výrazně závislý na druhu znečištění (rozpustnost nečistot ve vodě, hustota odpadu apod.). Nezbytnou součástí zpracování je zde praní drtě, její následné sušení a prosévání taveniny před samotnou granulací. Ačkoliv je opětovné využití takových materiálů ve výrobě náročnější, je stále možné zachovat kvalitu výrobků. Odpad spadající do třetí a čtvrté kategorie je obvykle zpracováván hnětacím strojem, homogenizován a plastifikován. Výstupem zpracování jsou již konečné výrobky v podobě výlisků, které jsou následně využity např. jako podlahové krytiny, rohože, odhlučňovací stěny apod. [19, 22, 25, 26].



Obr. 12: 1) přijímací dopravník, 2) plnicí dopravník, 3) předtřídění, 4) bubnové síto, 5) zásobníkový dopravník, 6) třídící stanoviště, 7) magnetický separátor, 8) kovový lis, 9) plnicí dopravník, 10) balení netříděného odpadu, 11) balení tříděného odpadu, 12) balení fólií [27]

2.4.1 Recyklovaný HDPE ve vědeckých pracích

Využití recyklovaných materiálu je hlavním tématem několika posledních let a spolu s ním také zkoumání vlivu recyklace na výsledné vlastnosti materiálů. Dnešní průmysl generuje velké množství nevyužitého materiálu, který není kontaminován a je dobře znovu využitelný ve formě recyklátu (např. mleté staré výrobky) nebo ve formě regranulátu (materiál znovu tepelně zpracován a granulován). Ve většině studií je hodnocen vliv typu recyklovaného materiálu (recyklát, regranulát), vliv poměru míšení s novým materiálem a vliv aditiv na výsledné reologické, strukturní a mechanické vlastnosti. Pro pochopení podstaty změny je ve většině studií zkoumán vliv na index toku taveniny (MFI), molekulová hmotnost (M_w), krystalinita, tepelnou stabilitu a mechanické vlastnosti.

Mathias Alzerreca a kol. [28] studovali vliv technologického a reálného tříděného odpadu z HDPE na mechanické a strukturní vlastnosti původně zpracovávaného HDPE. Prvním zkoumaným materiálem byl PE100, který se nejčastěji využívá pro výrobu trubek (materiál disponuje dobrou odolností vůči dlouhodobému namáhání). Dále se jednalo o technologický odpad (HDPE-R) vzniklý při zpracování (přetoky, zmetky). Dalším vzorkem byla směs technologického odpadu a PE100, označovaná jako HDPE-M, kde obsah technologického odpadu činil 20 %. Poslední vzorek byl recyklovaný HDPE z již využívaných výrobků (HDPE-P), které byly pomlety, umyty, regranulovány, extrudovány a následně testovány. V tab. 3 jsou uvedeny mechanické vlastnosti v tahu, MFI, M_w a krystalický podíl (w_c). Vlastnosti mohly být ovlivněny také přítomností sazí, jejichž podíl byl u HDPE-M dvakrát větší než u ostatních vzorků. Je zřejmé, že w_c zůstal u testovaných vzorků stejný. Přídavek technologického odpadu k čistému HDPE zvýšil modul o 20 %, pevnost a tažnost však zůstala stejná. O nabourané struktuře odpadu svědčí pokles M_w o 20 % a čtyřnásobné navýšení MFI, které demonstruje síťování. Nejvíce nabouraný byl HDPE-P, který vykázal nejvyšší tažnost, nejnižší modul i M_w .

Tab. 3: Mechanické vlastnosti v tahu, M_w , MFI a krystalický podíl vzorků HDPE [28]

| Vzorek | Youngův modul [MPa] | Pevnost [MPa] | Tažnost [%] | M_w [kg/mol] | MFI [g/10min] | w_c [%] |
|--------|------------------------|------------------|----------------|-------------------|------------------|--------------|
| PE100 | 750 | 30,5 | 13 | 165 | 0,3 | 61 |
| HDPE-R | 870 | 26,7 | 23 | 150 | 0,6 | 60 |
| HDPE-M | 935 | 26,7 | 22 | 131 | 1,1 | 59 |
| HDPE-P | 670 | 24,8 | 76 | 125 | 1,6 | 60 |

C. Pattanakul a kol. se ve studii [29] věnují využití materiálu z použitých láhví od mléka. V západním světě je pro mléko HDPE naprosto běžným obalovým materiálem a jeho spotřeba k těmto účelům výrazně překračuje spotřebu pro nápojové láhve využívaného polyetylen tereftalátu (PET). Mimo skládkování patří k běžným postupům zpracování tohoto odpadu spalování, pyrolýza a recyklace. A právě recyklovaný HDPE z láhví na mléko byl hodnocen jako materiál s užitnými vlastnostmi velice podobnými prvotnímu materiálu, s nízkým stupněm kontaminace, který je vhodný pro široké spektrum dalších aplikací. Pro experiment byly využity láhve z běžných obchodních řetězců, které byly vymyty, vysušeny při pokojové teplotě a rozemlety. Materiál byl lisován při teplotě 210 °C a tlaku 114 kN po dobu 6 min.

Poté byly z plátů vyraženy vzorky o rozměrech 6,37×1,27×0,25 cm, které byly následně testovány. Výsledky poukázaly na problematiku kontaminace polypropylenem (PP), který je využíván jako materiál pro výrobu šroubovacích víček a zhoršuje výsledné mechanické vlastnosti. Ty jsou uvedené v tab. 4. Z ní je zřejmé, že přidavek recyklátu neměl vliv na pevnost, s obsahem vyšším jak 10 % však stoupl modul a zásadně se snížila tažnost. To mohlo být způsobeno síťováním. Na jistý stupeň degradace poukazuje mírný pokles M_w ; index toku taveniny ale zůstal téměř stejný až do přídavku 80 % recyklovaného materiálu, stejně tak jako T_m a w_c . Výsledky tak potvrzují jak mechanismus štěpení, tak síťování, ke kterému při recyklaci velmi pravděpodobně došlo. Z tab. 4 také plyne, že přidavek 10 % recyklátu nemění vlastnosti HDPE a jeho přidavek k čistému materiálu se tak jeví „bezpečný“. Po přídavku 20–50 % recyklátu má materiál také stejné vlastnosti a otázkou je, zda by z hlediska tažnosti (pokles o 30 %) vyhověl.

Vzhledem k tomu, že recyklovaný HDPE z láhví na mléko vykazuje nízkou kontaminaci a je levný, je možné ho využít pro širokou škálu aplikací [29].

Tab. 4: Mechanické vlastnosti HDPE a jeho směsí recyklátem HDPE [29]

| Materiál | Youngův Modul [MPa] | Pevnost [MPa] | Prodloužení [%] |
|----------------|------------------------|------------------|--------------------|
| HDPE | 596 | 33,7 | 69,7 |
| 10 % recyklát | 600 | 33,3 | 62,7 |
| 20 % recyklát | 689 | 33,1 | 47,2 |
| 50 % recyklát | 672 | 33,8 | 48,9 |
| 80 % recyklát | 681 | 34,2 | 35,1 |
| 100 % recyklát | 640 | 34,2 | 36,9 |

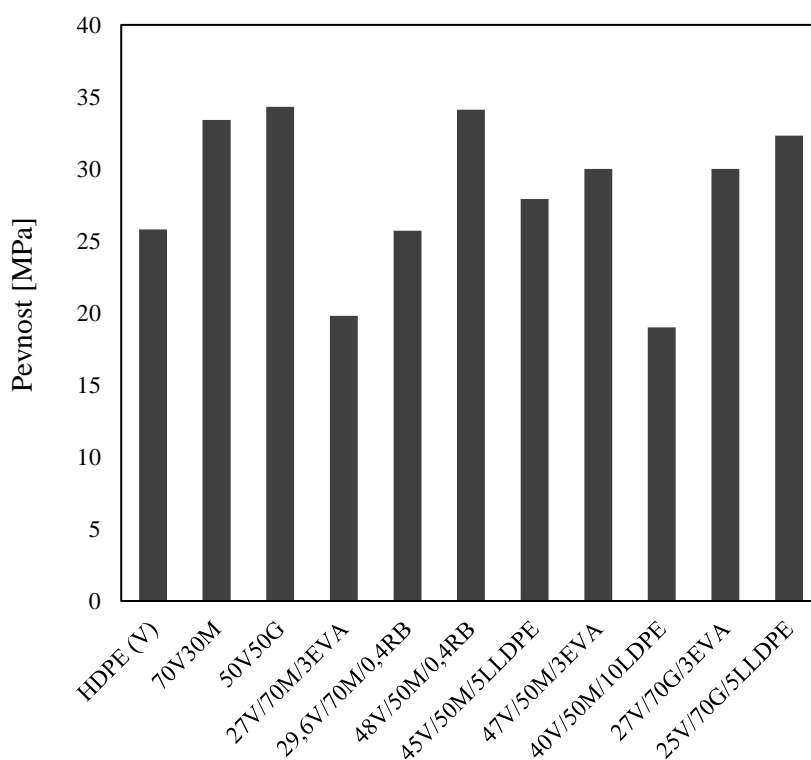
Využitím recyklovaných a regranulovaných vyfukovaných láhví z HDPE se zabývala také studie [30] E. Ramiírez-Vargas a kol., a to po přídavku kompatibilizačních činidel pro zlepšení vazby k čistému materiálu. Recyklát pocházel z komerčního plastového odpadu, přičemž část byla pouze umyta a namleta a druhá část znovu granulována.

Zkoumány byly mechanické vlastnosti, MW a termické vlastnosti. Obsah recyklovaného materiálu byl ve směsi s materiálem prvotním v rozmezí 50 až 70 % a pro kompatibilizaci směsi byla využita směs fenolických antioxidantů a fosfitových stabilizátorů pod názvem Recykloblend (RB), etylenvinylacetát (EVA), LDPE a LLDPE (tab. 5). Z tab. 5 je zřejmé, že u směsi se výrazně nelišila T_m , vždy však stoupl MFI i T_c , takže buď kompatibilizátor nebo degradovaná část recyklátu či regranulátu působila jako nukleační činidlo.

Dle výsledků lze konstatovat, že rozdíl mezi přídavkem regranulátu a recyklátu je minimální a při využití kompatibilizačních činidel se obě směsi ve vybraných charakteristikách výrazně nelišily ani od prvotního materiálu. Pro směs s recyklátem vykazovaly největší efektivitu kompatibilizátory RB a LLDPE, pro směs s regranulátem to byl LLDPE a EVA [30]. Pevnost testovaných materiálů uvádí obr. 13.

Tab. 5: Teplota tání a krystalizace a index toku taveniny materiálů podle složení a druhu kompatibilizátoru; M je recyklát, G je regranulát (číslo značí procentuální zastoupení ve směsi) [30]

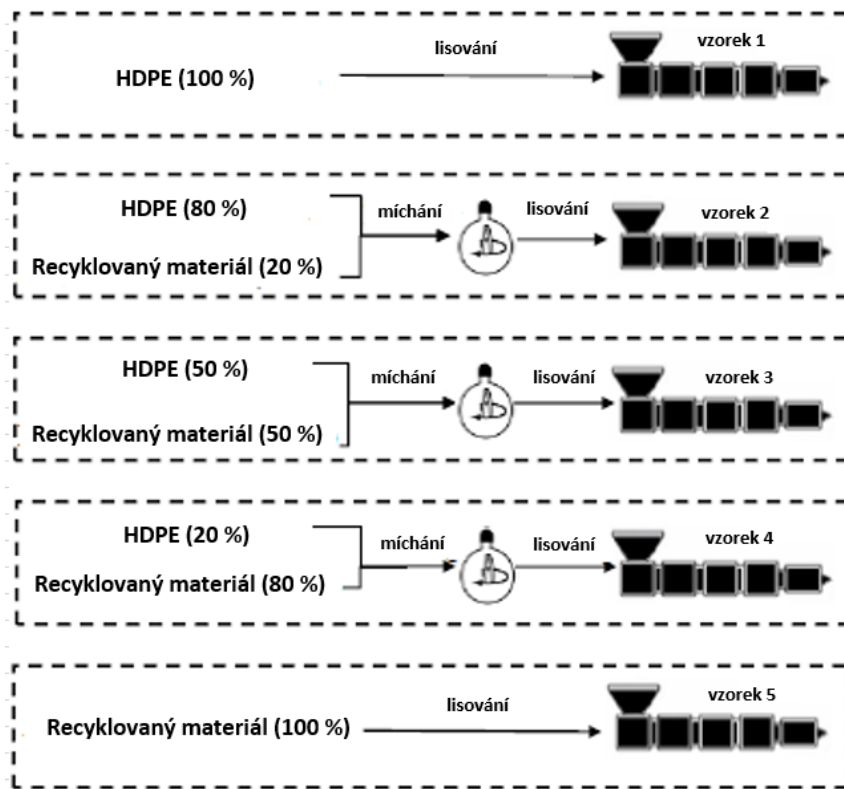
| Vzorek | T_m [°C] | T_c [°C] | MFI [g/10 min] |
|-----------------|------------|------------|----------------|
| HDPE (V) | 131,5 | 117,1 | 0,38 |
| 70V/30M | 131,2 | 117,8 | 0,48 |
| 50V/50G | 132,6 | 121,0 | 0,43 |
| 27V/70M/3EVA | 131,6 | 119,3 | 0,58 |
| 29,6V/70M/0,4RB | 131,3 | 122,1 | 0,54 |
| 48V/50M/0,4RB | 131,1 | 118,5 | 0,48 |
| 45V/50M/5LLDPE | 131,8 | 118,8 | 0,53 |
| 47V/50M/3EVA | 132,5 | 118,4 | 0,51 |
| 40V/50M/10LDPE | 131,9 | 118,8 | 0,45 |
| 27V/70G/3EVA | 131,1 | 119,4 | 0,56 |
| 25V/70G/5LLDPE | 132,4 | 119,4 | 0,55 |



Obr. 13: Pevnosti čistého HDPE a jeho směsí s recyklátem, regranulátem a kompatibilizačními činidly

Salah A. Elsheikhi a Mahmud A. Eljaarani se [31] zabývali využitím recyklovaných materiálu pro technologii vyfukování plastů, která je pro zpracovávání HDPE využívána nejčastěji. Hlavním cílem bylo objasnit použitelnost mletého HDPE ze skládek komerčního odpadu pro výrobu kanistrů. Bylo zkoumáno pět různých obsahů recyklátu (20, 50, 80 a 100 %, viz obr. 14). Sledovanými vlastnostmi byly geometrie vyrobeného produktu, smrštění, barva v okamžiku výroby a hustota.

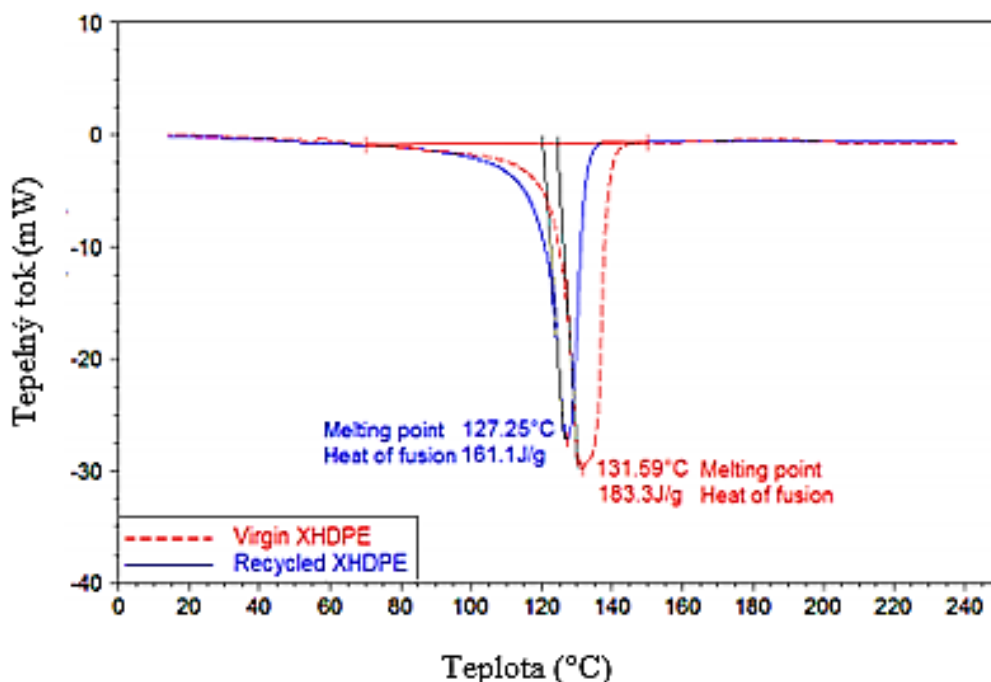
Vlivem procesu zpracování lze očekávat změny strukturních a fyzikálních vlastností materiálu, které jsou způsobeny smykovým namáháním materiálu, teplotou i kyslíkem z atmosféry. Pro přípravu vzorků byly použity komerční stroje pro vyfukování, extruder byl nastaven na teploty pohybující se mezi 140 °C a 170 °C a teplota formy byla díky cirkulaci vody udržována na 14 °C [31].



Obr. 14: Proces přípravy jednotlivých vzorků [31]

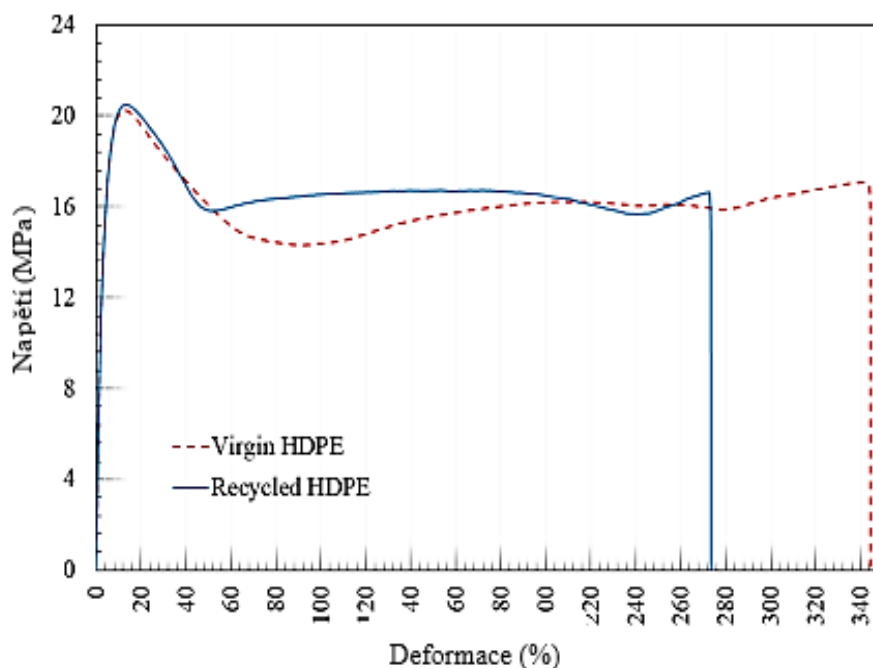
Schopnost materiálu formovat se do různých tvarů se vzhledem k procentuálnímu obsahu recyklátu výrazně nemění a materiál byl ve všech poměrech velice dobře zpracovatelný. Při použití recyklovaného materiálu nebyl pozorován ani výrazný vliv na jejich barvu. Podle normy ASTM D955 je smrštění HDPE při procesu vyfukování 1,5–3 %. Do tohoto rozmezí se vešly všechny testované vzorky a bylo konstatováno, že smrštění je ovlivněno hlavně procesem zpracování a geometrií výrobku. Největší smrštění bylo zaznamenáno v horních částech výrobku, což může být vysvětleno právě polohou blízko zdroje toku materiálu a delší dobou tuhnutí. Stejně jako hustota může být rostoucí smrštění ovlivněno rostoucím stupněm krystalinity. Hustota materiálu je závislá na objemu jednotlivých fází, přičemž hustota amorfni fáze je nízká a hustota krystalické fáze vyšší. Bylo sledováno zvýšení hustoty s přidavkem většího množství recyklátu, což lze vysvětlit vyšší mobilitou polymerních řetězců o nižší MW v důsledku degradace zpracováním. Výsledky naznačují, že změny v chování materiálu vlivem recyklace nejsou výrazné a materiál je možný použít pro řadu aplikací [31].

J. N. Santos se ve studii [32] zabýval termálními a mechanickými vlastnostmi recyklovaného a nerecyklovaného zesíťovaného HDPE tzv. XHDPE (z angl. Crosslinked High-density polyethylen) zpracovaných pomocí technologie rotomoulding. Hlavní využití XHDPE je, díky zvýšené tuhosti a pevnosti zesíťovaného materiálu, pro výrobu velkoobjemových nádrží na vodu nebo olej. Průmyslově je XHDPE vyráběno pomocí síťovacích činidel (peroxydy) nebo pomocí zpracování elektronovým paprskem. Ve studii byly studovány termální charakteristiky pomocí DSC, kde byly vzorky recyklovaného XHDPE a nerecyklovaného XHDPE zahřívány rychlostí 10 °C/min od -50 °C do 250 °C v dusíkové atmosféře. Dle výsledků z analýzy DSC (obr. 15) byla u recyklovaného i nerecyklovaného XHDPE stanovena teplota tání kolem 130 °C. Výsledky ukazují, že materiály nebyly kompletně zesíťované díky procesu zpracování. Vysoký stupeň zesíťování by hodnotu T_m posunul k vyšším hodnotám nebo by k tání vůbec nedošlo. Kalorimetrická křivka tání čistého a recyklovaného XHDPE je na obr. 15.



Obr. 15: DSC křivka pro recyklovaný a nerecyklovaný XHDPE [32]

Dále byly hodnoceny mechanické vlastnosti materiálů pomocí tahové zkoušky. Výsledky tahové zkoušky (obr. 15) ukazují, že recyklovaný XHDPE má velmi podobnou mechanické vlastnosti ve srovnání s novým XHDPE. Pevnost v tahu XHDPE a recyklovaného XHDPE byla stanovena na 20,25 MPa a 20,5 MPa. Tažnost u recyklovaného XHDPE byla stanovena na 344,5 % a u nerecyklovaného XHDPE na 273,6 %. Youngův modul a pevnost v tahu byly pro oba materiály srovnatelné [32]. Srovnání tahové křivky virgin HDPE a recyklovaného materiálu je na obr. 16. Výsledky studie naznačují, že vzhledem k nepatrným změnám mechanických vlastností a struktury je materiál velice dobře znovu použitelný [32].



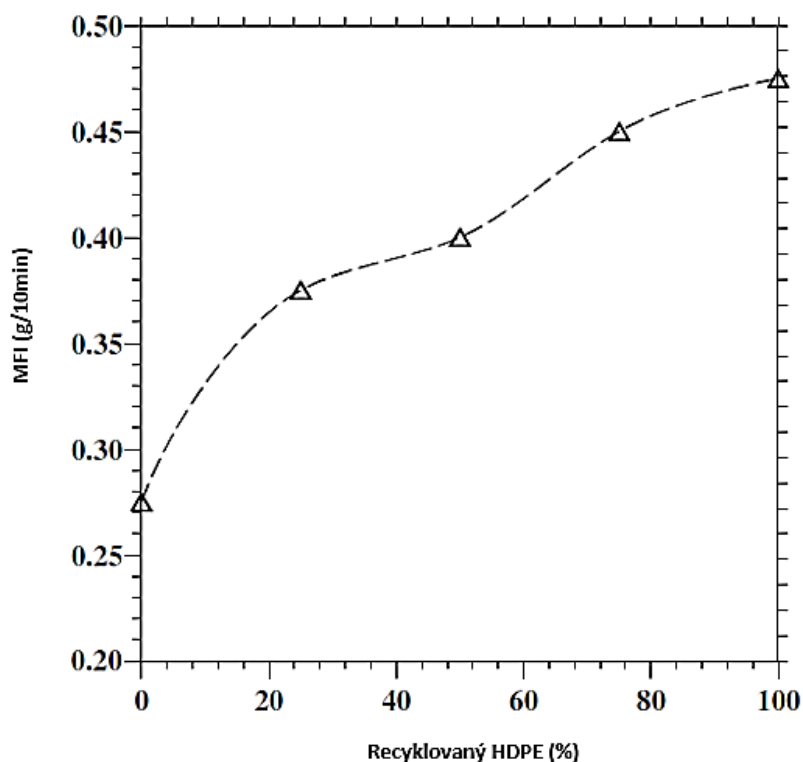
Obr. 16: Tahová křivka pro recyklovaný a nerecyklovaný materiál z HDPE [32]

Ridha Mnif a Riadh Elleuch se v práci [33] zaměřili na vliv znovu zpracování HDPE pomocí technologie vyfukování; u směsných materiálů připravených z rozemletých výrobků a originálního HDPE byly hodnoceny reologické a mechanické vlastnosti včetně počtu přejezdů na extruderu (1–3). Testované vzorky a jejich poměry míšení jsou uvedeny v tab. 6.

Tab. 6: Přehled zkoumaných vzorků a jejich značení; R je průchod extruderem a číslo značí počet průchodů [33]

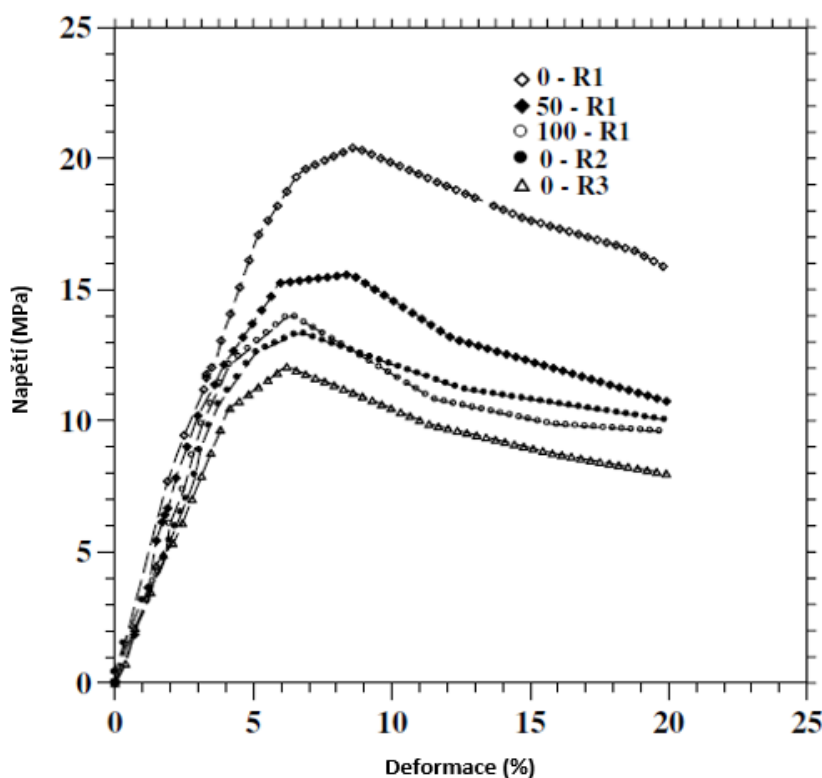
| Zkratka vzorku | HDPE (%) | Recyklovaný HDPE (%) | Počet zpracovatelských cyklů |
|----------------|----------|----------------------|------------------------------|
| 0–R1 | 100 | 0 | 1 |
| 25–R1 | 75 | 25 | 1 |
| 50–R1 | 50 | 50 | 1 |
| 75–R1 | 20 | 75 | 1 |
| 100–R1 | 0 | 100 | 1 |
| 0–R2 | 100 | 0 | 2 |
| 0–R3 | 100 | 0 | 3 |

S přidavkem recyklátu došlo k číselně mírnému navýšení MFI (měřen pomocí kapilárního reometru dle normy ASTM 1238), i když 80% přidavek recyklátu způsobil 75% navýšení MFI (obr. 17). Rozdíl v hodnotách MFI lze vysvětlit štěpením molekulárních řetězců během předchozích kroků zpracování.



Obr. 17: Vliv přídavku recyklovaného HDPE na MFI [33]

Vliv počtu zpracovatelských cyklů a množství přídavku recyklovaného materiálu se projevil také na tahových vlastnostech, které byly vždy horší ve srovnání s původním HDPE. Zhoršení mechanických vlastností může být důsledkem termomechanického namáhání materiálu během zpracování. Největší pokles lze vidět při porovnání vzorků 0–R1 a 0–R2 (mez kluzu poklesla o 33 %, obr. 18), naopak po třetím zpracovatelském cyklu (0–R3) už rozdíl není tak výrazný (pokles meze kluzu o 43 %). To bylo pravděpodobně způsobeno štěpením makromolekulárních řetězců a síťováním, které bylo v prvním kroku přepracování nejvýraznější. Z obr. 18 lze také vidět, že materiál druhého průchodu vykázal podobné mechanické vlastnosti jako recyklát.



Obr. 18: Mez kluzu zkoumaných materiálů [33]

2.5 Běžné metody charakterizace polymerního materiálu

2.5.1 Index toku taveniny

Měření indexu toku taveniny je technologická zkouška běžně užívaná v průmyslové technologii pro odhalení kolísání v molekulové hmotnosti polymerních materiálů dodávaného z chemických závodů s cílem zamezit zhoršení kvality výrobního procesu. Metoda určuje vhodnost využití polymerního materiálu z hlediska tekutosti a tím zpracovatelnosti. Index toku taveniny (MFI, z angl. Melt Flow Index) udává, jaké množství taveniny polymerního materiálu vyteče z válce plastometru, tryskou o definované délce a průměru za předepsané teploty (T) a zatížení (m_{nom}). Index toku taveniny tak může být hmotnostní (MFR, z angl. Melt Flow Rate) v jednotkách $\text{g}/10 \text{ min}$ nebo objemový (MVR, z angl. Melt Volume Rate) v jednotkách $\text{cm}^3/10 \text{ min}$.

Hodnota MFI úzce souvisí s délkou makromolekul daného materiálu a s jeho mechanickými vlastnostmi. Se snižující se délkou makromolekul se zvyšuje tekutost taveniny, tedy i hodnota MFI, a naopak snižuje pevnost a tuhost polymeru, resp. polymerního výrobku. Obě hodnoty MFI jsou závislé na smykové rychlosti, která je při zkoušce několikanásobně nižší než v běžných výrobních podmínkách. Pro sledování chování těchto materiálů během jejich skutečného používání (např. technologie vstřikování, vytlačování atd.) se využívají kapilární reometry, které poskytují úplný obraz o vztahu mezi viskozitou a smykovou rychlostí v širokém rozsahu podmínek.

Při stanovení MFR i MVR je zkušební válec na dobu 15 min vyhřát na požadovanou teplotu a následně naplněn materiálem. Plnění by nemělo trvat déle než 1 min z důvodu zabránění přístupu vzduchu k materiálu. Po naplnění válce začíná doba přehřevu, která trvá

5 min. Pomocí pístu, který je zatížen v závislosti na MFI taveniny, je tavenina vytlačena skrz kapiláru definované délky a průměru za definovaných podmínek teploty a zatížení. V časových intervalech jsou odřezávány struny o maximální délce 10 mm, které jsou následně váženy a z jejich průměrné hmotnosti (m) a intervalu ořezávání (t) se stanoví MFR [g/10 min], viz rovnice (1) [9, 34] .

$$MFR (T, m_{nom}) = \frac{600 \cdot m}{t} \quad (1)$$

Při stanovení MVR [cm³/10 min] se zaznamenává dráha (l), kterou urazí píst za určitou dobu (t) nebo doba potřebná k pohybu pístu po určité dráze a použije se pro výpočet dle rovnice (2) společně s průměrem ploch jmenovitého průřezu válce a hlavy pístu (S), který je roven 0,711 cm².

$$MVR (T, m_{nom}) = \frac{S \cdot 600 \cdot m}{t} \quad (2)$$

Objemový index toku taveniny (MVR) lze převést na hmotnostní (MFR) nebo naopak, je-li známá hustota materiálu (ρ) při zkušební teplotě, viz rovnice (3):

$$MVR (T, m_{nom}) = \frac{MFI (T, m_{nom})}{\rho} \quad (3)$$

2.5.2 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je analytická metoda, která je určena především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Principem je měření pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78–1000 mm, což odpovídá rozsahu vlnočtů 12800–10 cm⁻¹.

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance (T), nebo jednotkách absorbance (A), na vlnové délce dopadajícího záření. Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se využívá vlnočty, který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky. Absorpční pásy mající vrcholy v intervalu 4000–1500 cm⁻¹ jsou vhodné pro identifikaci funkčních skupin (např. –OH, C=O, N-H, CH₃ aj.). Pásy v oblasti 1500–400 cm⁻¹ jsou nazývané oblastí „otisku palce“. Pomocí tabulek nebo digitalizovaných knihoven infračervených spekter je možné identifikovat neznámou analyzovanou látku.

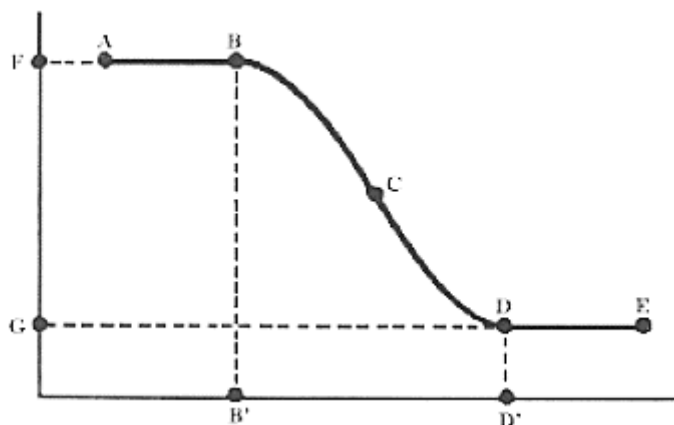
Metoda měření zeslabeného úplného odrazu (mód ATR) je založena na principu jednoho, či vícenásobného úplného odrazu infračerveného (IR) záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu. Počet odrazů u vícenásobného módu je závislý na tloušťce a délce krystalu a úhlu interakce. Průnik IR záření pod povrch materiálu je u této techniky nejmenší u krátkých vlnových délek, kde velmi záleží na těsném kontaktu vzorku a krystalu. Z toho

důvodu se před měřením zvyšuje tlak na vzorek a sleduje se intenzita signálu. S rostoucí vlnovou délkou záření (tj. klesajícím vlnočtem) se zvyšuje hloubka penetrace. Z toho pak vyplývá, že relativní intenzity pásů ve spektru se snižují s rostoucími hodnotami vlnočtů ve srovnání se spektry v transmisním módu. Krystaly pro ATR jsou vyrobené především z diamantu, ZnSe a Ge [35, 36, 38].

2.5.3 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) je metoda, při které je měřena veličinou hmotnost zkoumané látky v závislosti na teplotě nebo času při dané teplotě. Metoda TGA je využívána především pro určení termické stability materiálu, stanovení frakcí těkavých podílů (např. voda, rozpouštědla, zbytky monomerů, plastifikátory atd.) a obsahu plniva či výztuže (např. saze, vápenec, kaolín, skelná vlákna) a ke studiu kinetiky a stárnutí materiálu [37][38]. Měření se provádí v inertní (argon, dusík, helium) nebo oxidační (kyslík, vzduch) atmosféře v zařízení zvaném termogravimetrický analyzátor, termogravimetr, nebo termováha. Pevný vzorek nebo gel je umístěn do nosiče vzorku, který se nazývá pánvička. Pánvičky jsou nejčastěji vyrobeny z hliníku (do 600 °C), keramiky nebo platiny.

Výstupem z měření je termogravimetrická křivka (obr. 19), z níž je patrné, jestli je rozkladný proces materiálu jednostupňový či vícestupňový. Z teplotního rozmezí, ve kterém k úbytku hmotnosti dochází, lze usoudit složení zkoumané látky. Oddělené přechody se však mezi jednotlivými stupni ve změně hmotnosti vyskytují málo, proto se k jejich odlišení využívá derivovaná křivka. Bodem odlišení je teplota odpovídající nejnižší derivované hodnotě úbytku hmotnosti mezi dvěma rozkladnými kroky [37, 38].



Obr. 19: Rozkladný krok na TGA křivce (B a D – počátek a konec rozkladného kroku, B' a D' – počáteční a konečná teplota rozkladného kroku, FG – úbytek hmotnosti, AB a DE – oblast bez změny hmotnosti [37])

2.5.4 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) je metoda využívána k charakterizaci materiálu, která se řadí mezi termické analýzy, a to na základě vyhodnocení teploty tání, skelného přechodu a krystalizace během ohřevu či chlazení. Mezi další využití patří vyhodnocení měrné tepelné kapacity, stupně krystalinity, indexu oxidace tavenin polyolefinů, studium degradace polymerů, vliv absorbované vody amorfni částí polymeru, identifikace

polymerních směsí a jejich vzájemná kompatibilita či efektivita nukleačních činidel a plastifikátorů. Ze změny charakteristických parametrů je možné posoudit míru degradace. Měřené parametry jsou odezvou tepla, které materiál během ohřevu nebo chlazení konstantní rychlostí (standardně 10 °C/min) přijme nebo uvolní (referenčním materiálem je nejčastěji prázdný nosič vzorků). Vynesením tepelného toku na teplotě pak získáváme DSC křivku. Měřit lze materiály pevné a kapalné [37].

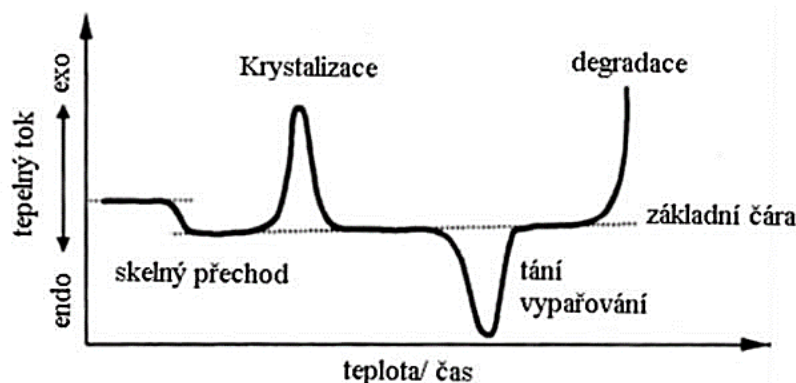
Měření se provádí na kalorimetrech dvou typů. Kalorimetr s kompenzací výkonu je založený na přímém měření tepelného toku, přičemž vzorek i referenční materiál je umístěn každý ve své cele. Princip přístroje je založen na udržování stejné teploty vzorku i referenční látky a v měření energie (elektrického příkonu), která musí být dodávána buď do vzorku (endotermní děj) nebo do referenční látky (exotermní děj) proto, aby byl zachován nulový teplotní rozdíl. Druhým typem je kalorimetr s tepelným tokem, který měří teplotu vzorku a referenčního materiálu umístěné v jedné cele. Teplota je měřena platinovými odporovými teploměry a tepelný tok vypočítán z rozdílu teplot [38].

Nosič vzorku může být vyroben z různých materiálů v závislosti na požadované teplotní odolnosti. Pro teplotu ohřevu do 600 °C jsou využívány hliníkové pánvičky, pro teploty vyšší pánvičky křemenné. Důležitou součástí měření je kalibrace měřených veličin. Teplota je kalibrována podle přechodových stavů standardů jako např. indium, olovo nebo zinek. Entalpie je kalibrována na indium, cín nebo zinek a tepelný tok se kalibruje na safír díky jeho známe tepelné kapacitě (C_p) v širokém rozmezí teplot. Začátek ohřevu zkoumaného materiálu musí být alespoň 50 °C pod předpokládanou entalpickou přeměnou a ukončen 30–50 °C nad ukončenou entalpickou přeměnou (tab. 7), protože se vyhodnocují odchylky od základní čáry. Nejčastěji používanou atmosférou pro měření je dusík (plyn nesmí reagovat s materiálem vnitřní cely přístroje ani s pánvičkou) [37, 38, 39].

Tab. 7: Parametry měření pro DSC analýzu polymerů [38]

| Počáteční (pod) a koncová teplota (nad) [°C] | | |
|--|-----------|--------------------|
| start | T_g | tání, krystalizace |
| 50 °C pod | 50 °C nad | 30 °C nad |
| Rychlost ohřevu [°C/min] | | |
| | T_g | tání, krystalizace |
| | 20 | 10 |
| Hmotnost vzorku [mg] | | |
| C_p | T_g | tání, krystalizace |
| 20–40 | 10–20 | 1–10 |

Metodou DSC je možné na křivce sledovat děje spojené se změnou entalpie, ΔH . Příklad DSC křivky zobrazující základní entalpické přeměny lze vidět na obr. 20 [37]. Jedná se o děje endotermní, např. krystalizace a skelný přechod, popřípadě degradace, ke které by ale v kalorimetru docházet nemělo a děje exotermní, např. vytvrzování, krystalizace, oxidace či polymorfní přeměny.



Obr. 20: DSC křivka zobrazující základní entalpické přeměny při ohřevu a chlazení polymerů [40]

Mezi základní termodynamické přechody druhého řádu pro polymery patří skelný přechod, tedy přechod materiálu ze skelného stavu do kaučukovitého a je charakterizován teplotou skelného přechodu (T_g). Pod T_g je materiál tvrdý a pevný s vysokým modulem pružnosti. V přechodové oblasti se polymer nachází v kaučukovitém stavu a jeho modul pružnosti skokově klesá, což je způsobeno zvýšenou pohyblivostí segmentů makromolekul, které díky snížení mezimolekulárních sil vykonávají rotační a kývavé pohyby. Hodnota T_g se určuje s přesností na 1 °C.

Dalším důležitým parametrem je u semikrystalických materiálů teplota tání (T_m), která charakterizuje přechod z pevného krystalického do kapalného amorfního stavu. Z tvaru endotermního píku tání lze vyvodit tloušťky lamel a dokonalost krystalů. Nejdříve dochází k tání tenčích lamel a méně dokonalých krystalů, jejichž přítomnost ve struktuře polymeru posouvá hodnotu T_m k nižším hodnotám.

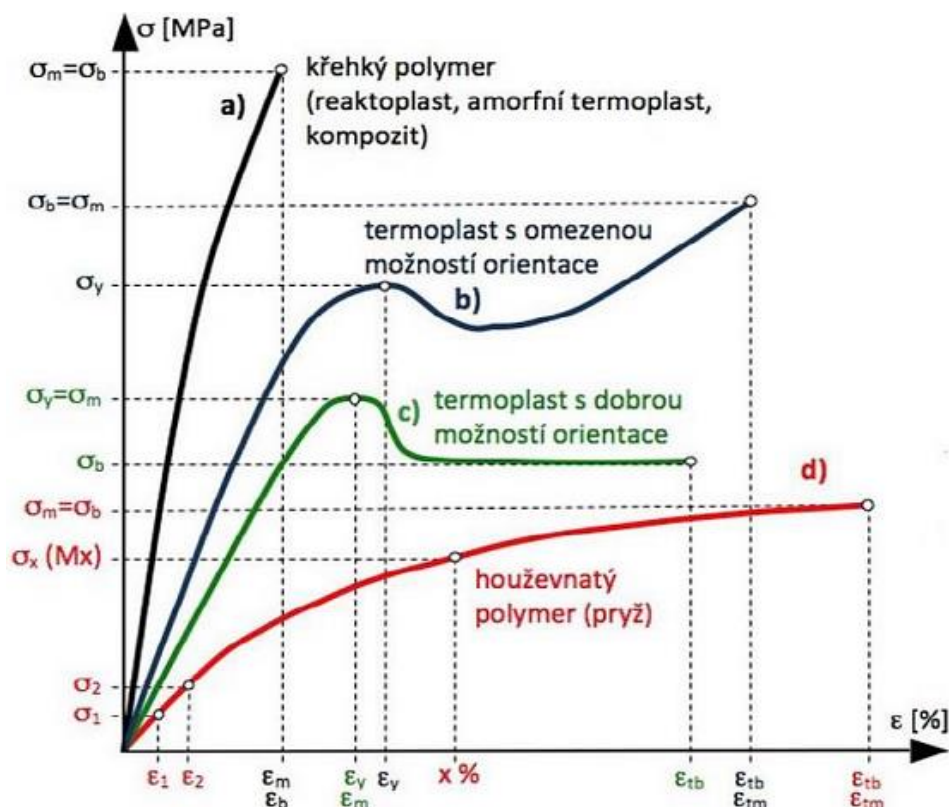
Proces přechodu z kapalného amorfního do pevného krystalického stavu je charakterizován teplotou krystalizace (T_c). Rychlost chlazení výrazně ovlivňuje výsledný tvar, velikost krystalů a celkový poměr krystalické a amorfní fáze označovaný jako stupeň krystalinity (w_c). Stupeň krystalinity se dá určit z vyhodnocení píku tání pomocí rovnice 2 [38].

$$w_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100, \quad (4)$$

kde ΔH_m^0 je teplo tání 100 % krystalického polymeru, ΔH_m teplo tání polymeru získané měřením metodou DSC a w_c je stupeň krystalizace.

2.5.5 Tahové zkoušky

Tahová zkouška patří k základním metodám sloužícím k hodnocení mechanických vlastností materiálu. Vzorek je při zkoušce tahem na obou koncích pevně upnut do trhacího stroje a je postupně zatěžován silou. Zatěžování zkoušeného vzorku obvykle probíhá až do jeho přetržení. Pomocí snímače síly je zaznamenáván průběh působící síly na předem definovaný průřez vzorku. Výstupem z měření je tahová křivka, znázorňující závislost tahového napětí na relativním prodloužení, tedy deformaci. Příklad tahové křivky, který je použitelný pro řadu materiálu je zobrazen na obr. 21 [41, 42].



Obr. 21: Záznam tahových zkoušek pro různé typy polymerů [9]

Z tahové křivky (Obr. 21) se určuje především mez pevnosti (σ_y) a příslušná tažnost, maximální prodloužení (ϵ_{tb}), kterému přísluší pevnost při porušení a Youngův model pružnosti v tahu (dle normy ČSN ISO 527 z oblasti deformace 0,05–0,25 %). Mechanické vlastnosti nejsou absolutní konstantou, ale jsou to veličiny, které závisí na přípravě i tvaru zkušebních těles, a především na podmínkách zkoušení, zejména na teplotě a rychlosti deformace. S rostoucí rychlostí se materiál chová jako křehčí a pevnější, což se projevuje zvýšením meze a modulu, klesá však tažnost a tím houževnatost. Tento jev může být vysvětlen tím, že při vyšších rychlostech deformace mají makromolekuly méně času se adaptovat na působící napětí. Podle normy ČSN ISO 527-3 je doporučená rychlost pro testování polymerů 1–500 mm/min, přičemž běžně používaná rychlost je 50 mm/min. Opačný trend lze pozorovat u teploty, kde se vzrůstající teplotou roste tažnost a tím houževnatost, a klesá pevnost. Takové chování je způsobeno vyšší pohyblivostí segmentů makromolekul a jejich orientací a doprovázeno je poklesem mezimolekulárních sil [41, 42].

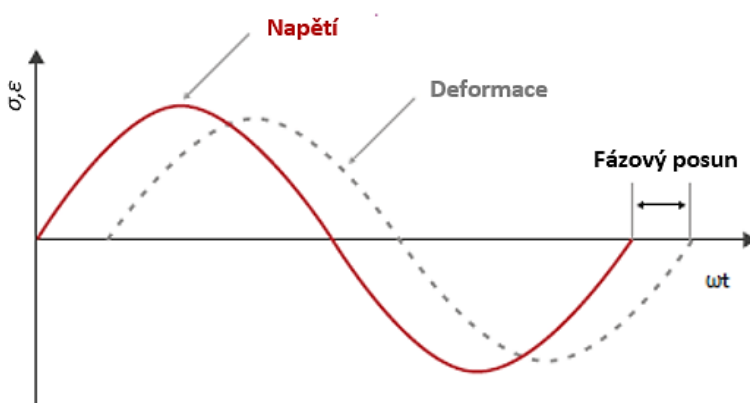
2.5.6 Dynamicko-mechanická analýza

Dynamicko-mechanická analýza (DMA) je další ze skupiny termických metod důležitých pro studium chování polymerních materiálů. Měřit je možné vzorky pevné i kapalné, v případě kapalných vzorků mluvíme o reologii, ačkoliv se jedná o dynamicko-mechanickou metodu. Metoda poskytuje parametry, které mají přímý vztah ke zpracování, zpracovatelnosti a použitelnosti výrobku. U pevných materiálů je možné stanovit T_g , mechanické ztráty v materiálu, studovat tečení, stárnutí materiálu a další. Princip DMA spočívá ve sledování

viskoelastické odezvy materiálu ve dvou komponentách modulu – reálná část je prezentována elastickým modulem (G' pro smykové namáhání nebo E' pro tahové namáhání) a imaginární část představující viskozitní složku (G'' nebo E''). Celkový, komplexní, modul je potom roven součtu obou složek (rovnice 3). Viskoelastické chování polymerních materiálů je způsobeno velikostí a konformační rozmanitostí polymerních molekul, které brání tomu, aby se materiál vyskytoval v podobě plně uspořádaného pevného systému (elastická deformace), nebo v podobě klasické Newtonovy kapaliny (viskózní deformace). Odezva je tedy částečně viskózní a částečně elastická, tedy viskoelastická [43][44].

$$E^*(\omega) = E' + E'' \quad (3)$$

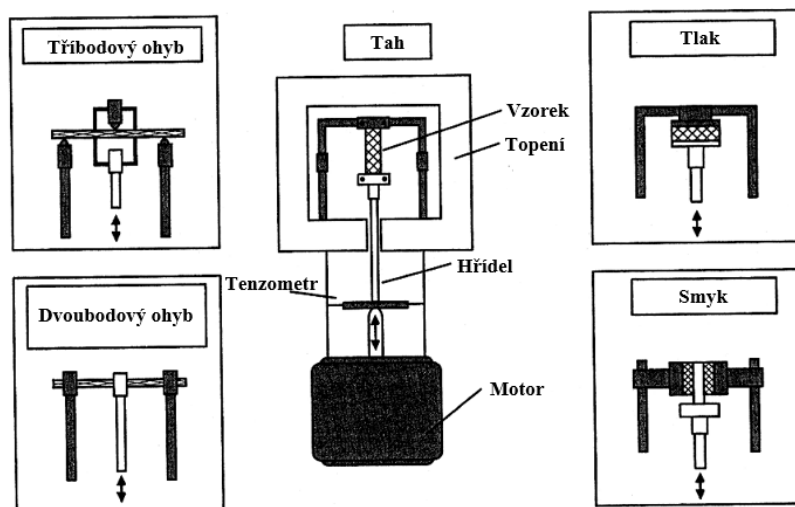
Pevný materiál je v průběhu analýzy dynamicky namáhán oscilujícím napětím o určité úhlové frekvenci (ω) a amplitudě. Sledována je deformační odezva. Materiál však lze také definovaně deformovat a sledovat odezvu silovou. Při studiu čistě elastického materiálu by napětí i deformace byly ve fázi, v případě ideální kapaliny by byla deformace posunuta o 90° . U viskoelastického materiálu se tato hodnota odezvy bude nacházet mezi těmito hranicemi. Mírou rozdílu je tzv. fázový úhel ($\tan \delta$), což je podíl viskózní a elastické složky (obr. 22) [38].



Obr. 22: Viskoelastická odezva systému po vložení kmitajícího napětí [44]

Základem dynamicko-mechanického analyzátoru jsou dvě vyvážená rovnoběžná ramena, která jsou uložena na speciálních torzních pružinách. Mezi ramena se do speciálního držáku upíná vzorek, který vytváří rezonanční systém, tedy rezonanční frekvenci závislou na modulu a geometrii vzorku. Rozlišujeme přístroje pro namáhání v krutu a přístroje pro namáhání v ohybu, tahu, tlaku a smyku (obr. 23). Metoda DMA je určena pro pevné vzorky, jejichž tvar musí být přizpůsoben svorce, do které je upínán. Zařízení je umístěno v temperovaném prostředí, které umožňuje měřit v širokém rozsahu teplot (od -50°C do 500°C). Ohřev je možné provádět stupňovitě po 5°C s 3,5 min temperací na dané teplotě nebo kontinuálně s rychlostí ohřevu kolem $3^\circ\text{C}/\text{min}$ kvůli dokonalému prohřátí vzorku. Vzhledem k tomu, že metoda slouží ke zkoumání visko-elastického chování, a ne fázových přechodů – testovaný materiál se nezahřívá vysoko nad T_g a už vůbec ne nad T_m . Standartní měřicí frekvence je 1 Hz. Výstupem měření je DMA křivka neboli závislost komplexního modulu nebo

ztrátového úhlu na teplotě a času. Analyzátor DMA se kalibruje na teplotu a modul (kovové vzorky) [38, 43, 44].



Obr. 23: Typy upínacích svorek pro DMA analýzu při namáhání v tahu, ohybu, tlaku a smyku [38]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Materiál

Pro přípravu regranulátu byl využit HDPE Tipelin BS 501-17 (dále virgin) od firmy Molgroup o MFI 22 g/10 min, který je primárně určen pro využití v technologii extruzního vyfukování. Dále byl využit komerční recyklát černé barvy z několik let starého výrobku (SV) připravený k dalšímu zpracování mletím, určeného pro automobilový průmysl, vyrobeného z téhož materiálu technologií vyfukování.

Pro cíl vyhodnocení vlivu přídavku recyklovaného materiálu na výslednou strukturu a mechanické vlastnosti byly pomocí extruze připraveny struny chlazené vzduchem, které byly následně granulovány na velikost granulí 3 mm. Pomocí násobné extruze a granulace byly připraveny granuláty (G1-G3), které absolvovaly 1–3 průchody extruderem. Následně byly využity pro extruzi vzorků ve formě pásků, taktéž chlazených vzduchem, o rozměrech 30×2 mm. V případě extruze jednotlivých směsí činil přídavek regranulátu vždy 30, 60 a 90 %. Složení všech studovaných vzorků je uvedeno v tab. 8. Extruze byla provedena na jednošnekovém vytlačovacím stroji Plastograph EC Plus, Brabender 19/25D při 50 RPM. Nastavení teplotních zón extruderu je uvedeno v tab. 9.

Lisování vyrobených pásků bylo provedeno na lisu Fontijne Grotnes LPB 300 a chlazení na lisu LP-S-80 Lab Tech Engineering. Teplota lisování byla nastavena na 140 °C a tlak na 150 kN. Doba předeřevu činila vždy 1 min a lisování 4 min. Chlazení na 20 °C bylo nastaveno na 1 min. Byly připraveny destičky o výsledné tloušťce přibližně 1 mm, které byly dále testované.

Tab. 8: Složení studovaných vzorků; R značí průchod a číslo počet průchodů extruderem, G značí granulát po průchodech

| Značení vzorku | Vstupní materiál pro extruzi pásků | | | | |
|-------------------|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | Virgin [%] | G1 [%] | G2 [%] | G3 [%] | SV [%] |
| R1 | 100 | – | – | – | – |
| R2 | – | 100 | – | – | – |
| R3 | – | – | 100 | – | – |
| R4 | – | – | – | 100 | – |
| RS | – | – | – | – | 100 |
| R130 | 70 | 30 | – | – | – |
| R160 | 40 | 60 | – | – | – |
| R190 | 10 | 90 | – | – | – |
| R230 | 70 | – | 30 | – | – |
| R260 | 40 | – | 60 | – | – |
| R290 | 10 | – | 90 | – | – |
| R330 | 70 | – | – | 30 | – |
| R360 | 40 | – | – | 60 | – |
| R390 | 10 | – | – | 90 | – |
| RS30 | 70 | – | – | – | 30 |
| RS60 | 40 | – | – | – | 60 |
| RS90 | 10 | – | – | – | 90 |

Tab. 9: Teplotní zóny extruderu při výrobě vzorků

| | |
|---------|--------|
| 1. zóna | 165 °C |
| 2. zóna | 180 °C |
| 3. zóna | 180 °C |
| 4. zóna | 180 °C |

3.2 Metody charakterizace

3.2.1 Index toku taveniny

Pro měření byly z pásů materiálu R1–R4 a RS nastříhány vzorky o rozměrech 30×2×2 mm, které byly vhodné pro vkládání do plastometru. Stanovení hmotnostního toku taveniny vzorků bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 1133 na kapilárním plastometru Dynisco LMFI 5000. Teplota ohřevu byla nastavena na 190 °C, průměr trysky byl 2,095 mm, zatížení 21,6 kg a doba temperace na zmíněné teplotě 300 s.

3.2.2 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

Měření bylo provedeno na spektrometru FTIR Bruker Tensor 27 v odrazovém módu (ATR) ve spektrální oblasti 4000–600 cm⁻¹. Pro měření byl použit diamantový krystal. Počet snímků byl nastaven na 32 s rozlišením 4 cm⁻¹. Pro kvalitativní analýzu byly vybrány vzorky R1 a RS.

3.2.3 Termogravimetrická analýza

Pro termogravimetrickou analýzu byly vyraženy vzorky kruhového průřezu o průměru 6 mm a hmotnosti okolo 20 mg. Ohřev byl proveden v teplotním rozmezí od 25–855 °C na přístroji Q500, TA-Instruments rychlostí 10 °C/min. Pro měření byla využita platinová pánvička a bylo provedeno v inertní atmosféře dusíku (60 ml/min). Pomocí metody TGA byly testovány vzorky R1 a RS.

3.2.4 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Z každého výlisku byl pomocí hydraulického lisu vyražen vzorek kruhového průřezu o průměru 5 mm a hmotnosti 8–10 mg. Vzorky byly zalisovány do standardních hliníkových nosičů a proměřené ve dvou cyklech ohřevu a chlazení z teploty 0–180 °C a zpět rychlostí 10 °C/min na kalorimetru s tepelným tokem DSC F1 204, Netzsh v inertní atmosféře dusíku (20 ml/min). Izotermická výdrž na teplotě 180 °C byla nastavena na 10 min a izotermická výdrž na teplotě 0 °C na 1 min. Pro výpočet krystalického podílu HDPE bylo počítáno s rovnovážným teplem tání 293 J/g.

3.2.5 Tahová zkouška

Tahové zkoušky byly provedeny dle normy ČSN EN ISO 527-2, na tělese tvaru „dog bone“ o šířce přibližně 2 mm. Upínací délka v čelistech byla 28 mm, délka krčku pro výpočet mechanických vlastností byla 10 mm a rychlost pohybu příčnicku byla 100 mm/min. Měření bylo provedeno za laboratorní teploty na horizontálním tahovém přístroji Lab Test 4.005 S-H od firmy Labor-Tech. Model pružnosti byl vyhodnocen z oblasti deformace 0,05–0,25 %, kde

byla rychlost pohybu příčnicku 2 mm/min. Pro každý vzorek vylišovaného materiálu bylo proměřeno 5 těles.

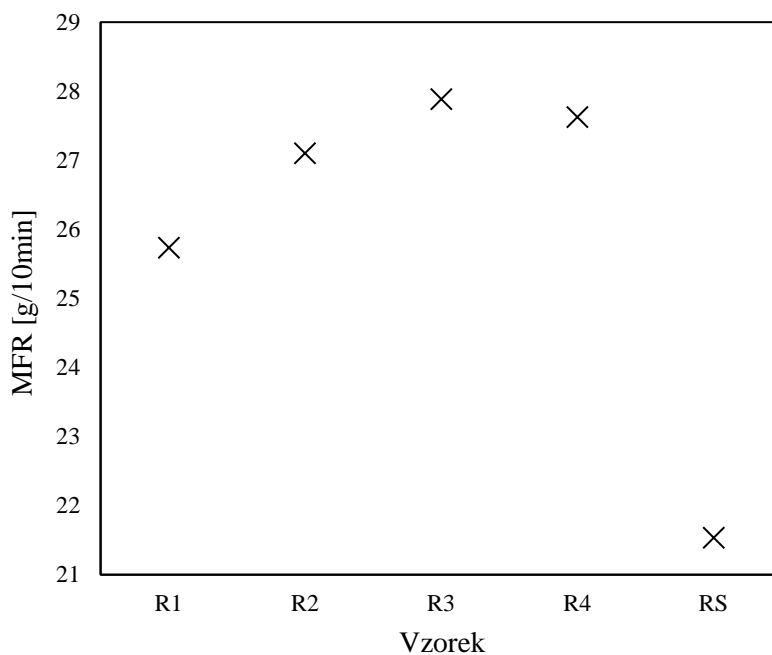
3.2.6 Dynamicko-mechanická analýza

Pro účely DMA analýzy byly vyraženy pásky o rozměrech 25×4×1 mm a měření byla provedena na analyzátoru DMA RSA G2, TA Instruments. Deformace z lineární visko-elastické oblasti (LRV) byla stanovena pro vzorky R1 a R2 po měření za laboratorní teploty při frekvenci 1 Hz a v rozsahu deformace 0,001–0,1 %. U obou vzorků byla z LRV zvolena deformace 0,014 %. Měření teplotní závislosti elastického modulu bylo provedeno v teplotním rozsahu od 35–80 °C při frekvenci 1 Hz a kontinuální rychlosti ohřevu 3 °C/min.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Index toku taveniny

Hodnoty MFR testovaných vzorků jsou prezentované na obr. 24. Je zřejmé, že MFR s počtem přejezdů mírně vzrůstá, přičemž mezi 3. a 4. přejezdem už rozdíl není. Nejnižší MFR pak měl materiál RS. Výsledky ukazují, že navzdory opakovaným průchodům extruderem, materiál vykazuje pouze malý stupeň nabourání, který by neměl mít zásadní vliv na potenciální zpracovatelský proces.

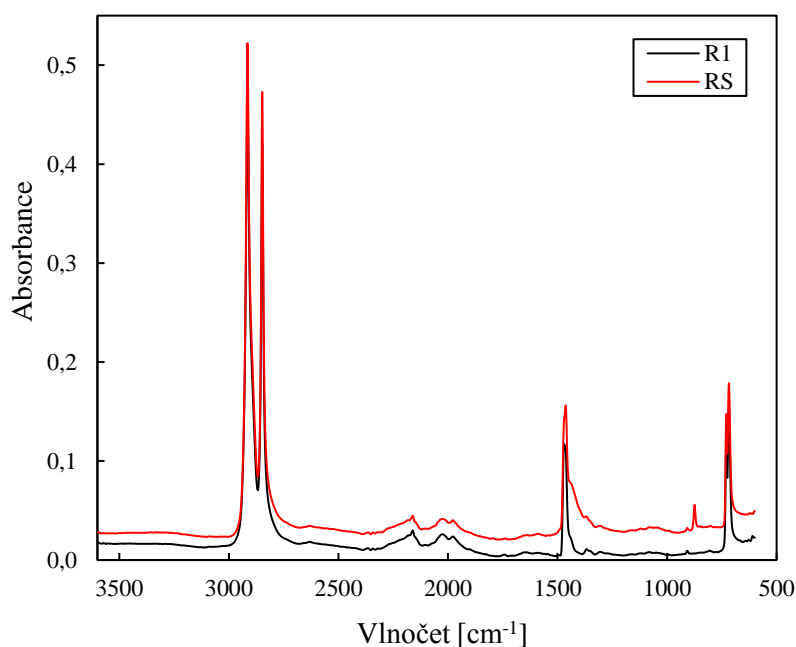


Obr. 24: Hmotnostní index toku taveniny vybraných vzorků

4.2 Složení z FTIR

Na základě naměřených spekter (obr. 25) bylo potvrzeno, že jak vzorek R1, tak komerčního recyklát (RS) byly vyrobeny z HDPE. Široký spektrální pás v oblasti $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, který se vyskytuje u obou vzorků, naznačuje přítomnost křemičitanů. Spektrální pásy nižší intenzity vyskytující se v oblasti vlnočtu kolem 1600 cm^{-1} poukazují na přítomnost esterové vazby nebo vazby s dusíkem. Vzhledem k výskytu těchto pásů u obou vzorků se pravděpodobně jedná o blíže nespecifikovaný aditivační systém. Spektrální pásy vyskytující se u obou vzorků v rozmezí $1800\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ přísluší odezvě diamantového krystalu.

U vzorku RS byla navíc zjištěna přítomnost vápence. Na tu poukazuje spektrální pás v oblasti vlnočtu 875 cm^{-1} a rameno spektrálního pásu v oblasti 1437 cm^{-1} . Vápenec byl prokázán také pomocí TGA, kdy nedošlo k úplnému rozložení vzorku RS a na pánvičce zbyl bílý jemný prášek. Jeho složení však nebylo pomocí ATR prokázáno, protože v dostupném rozsahu vlnočtů nebyla výrazná odezva – oxid vápenatý zbylý po rozkladu vápence absorbuje infračervené záření při nižších vlnočtech.

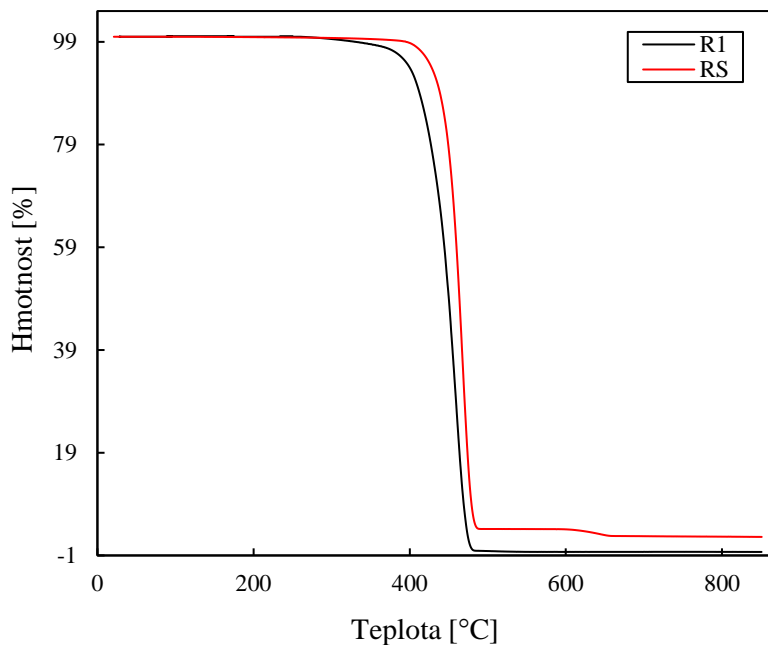


Obr. 25: Infračervené spektrum vzorků R1 a RS

4.3 Rozklad vzorků na termogravimetru

U vzorku R1 došlo k jednokrokovému rozkladu beze zbytku při teplotě 456 °C , u vzorku RS došlo k rozkladu ve dvou krocích (obr. 26). První byl rozkladný krok HDPE a to při teplotě 467 °C , kde došlo k úbytku $97,4\text{ hm. \%}$. K druhému rozkladnému kroku došlo při teplotě 643 °C , kde úbytek hmotnosti, který byl na základě FTIR přisouzen rozkladu vápence, činil $1,4\text{ hm. \%}$. Nerozložený podíl činil $2,6\text{ \%}$ a jednalo se o bílý prášek. Obsah vápence ve vzorku byl stanoven na $0,89\text{ mg}$, což jsou 4 hm. \% .

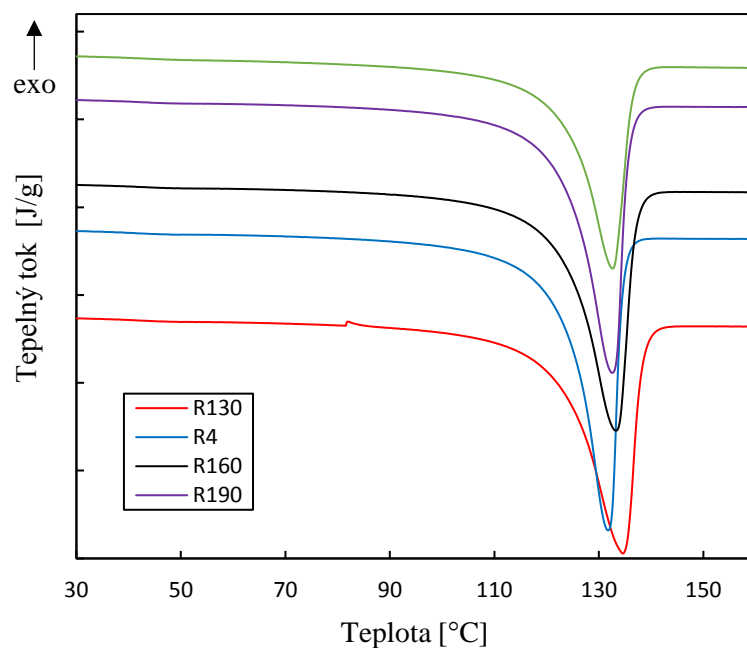
U vzorku RS došlo k tepelnému rozkladu při vyšší teplotě než u vzorku R1, což bylo způsobeno přítomností vápence a barviva. Z důvodů vyšší tepelné stability vzorku RS se můžeme domnívat, že vzorek nebyl degradovaný.



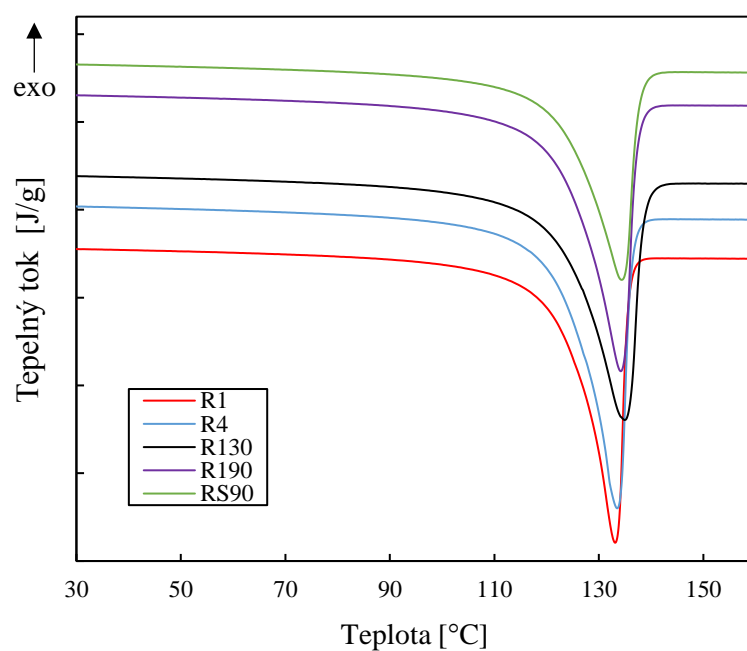
Obr. 26: Rozkladné křivky vzorku R1 a R3

4.4 Kalorimetrická měření

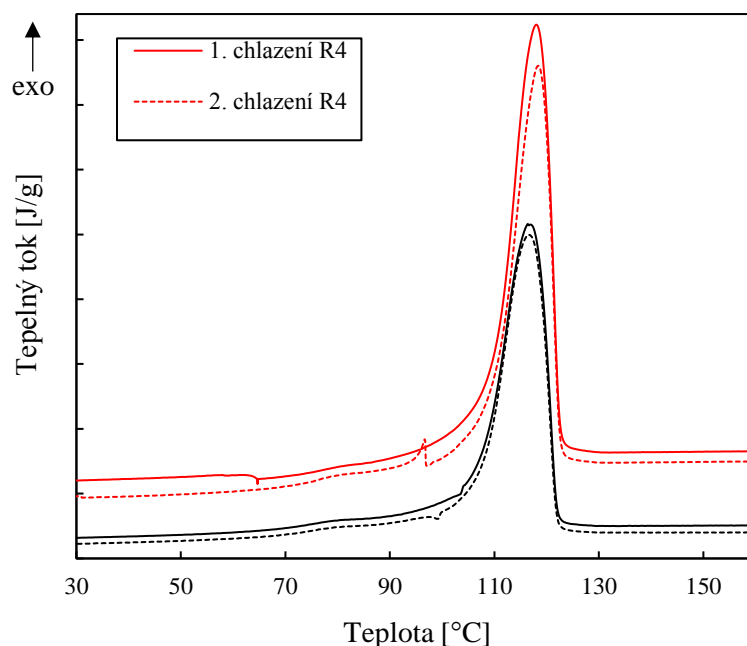
Příklady kalorimetrických křivek prvního ohřevu jsou prezentovány na obr. 27, příklady kalorimetrických křivek druhého ohřevu na obrázku obr. 28 a srovnání křivek prvního a druhého chlazení na obrázku obr. 29. Exotermické děje (na obrázcích pouze exo) jsou označeny šipkou. Kalorimetrické křivky prvního i druhého ohřevu vykazaly u všech vzorků jeden pík tání, přičemž všechny byly svou šířkou a intenzitou srovnatelné, což poukazuje na podobnou velikost krystalitů. Při chlazení došlo u všech vzorků ke krystalizaci v jednom kroku (jeden pík).



Obr. 27: Kalorimetrické křivky prvního ohřevu vybraných vzorků (1 dílek hodnoty tepelného toku odpovídá 1 J/g)



Obr. 28: Kalorimetrické křivky druhého ohřevu vybraných vzorků (1 dílek hodnoty tepelného toku odpovídá 1 J/g)



Obr. 29: Kalorimetrické křivky prvního a druhého chlazení vybraných vzorků (1 dílek hodnoty tepelného toku odpovídá 0,5 J/g)

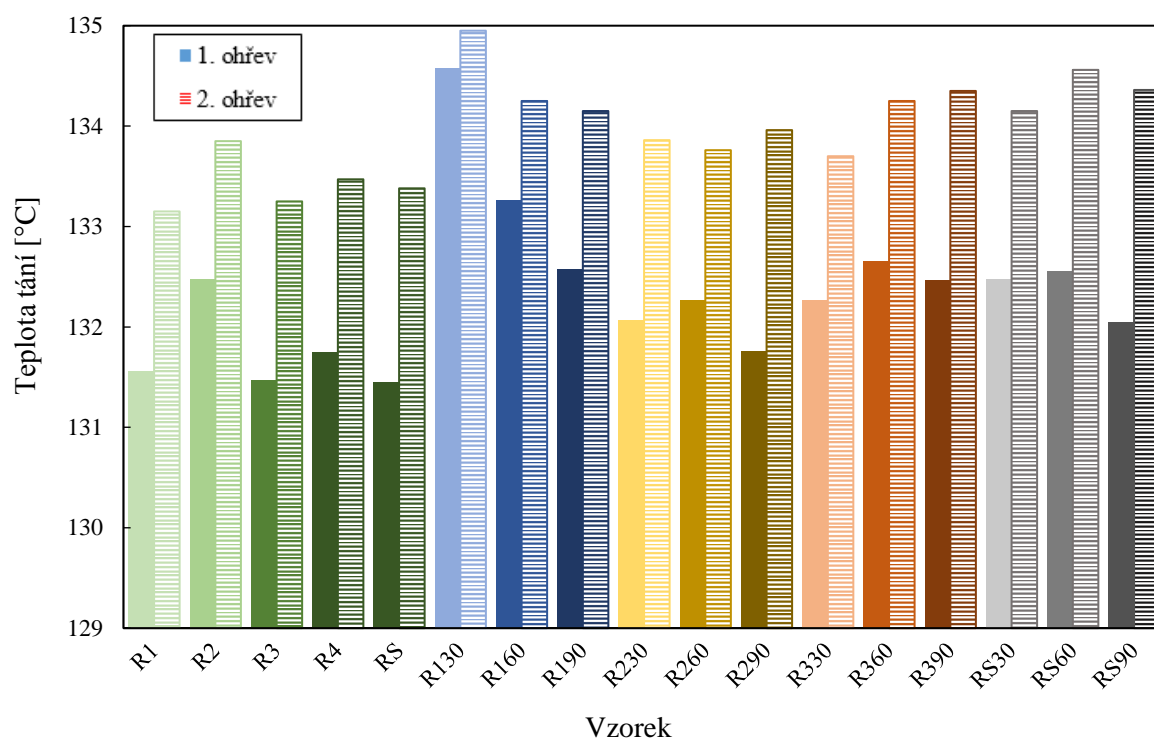
Teploty tání (T_m) všech zkoumaných vzorků vyhodnocených z prvního a druhého ohřevu jsou prezentovány na obr. 30; hodnoty T_m potvrzují, že se jedná o HDPE, který taje v rozmezí 125–135 °C [45]. Teploty tání prvního ohřevu naznačují, že u materiálů R2 dochází vlivem násobného průchodu extruderem ke změně struktury, přičemž dochází ke vzniku dokonalejších krystalů, které tají při vyšších teplotách. U materiálu R3, R4 a RS nedochází oproti původnímu materiálu R1 k žádným výrazným změnám. Po vyhodnocení T_m jednotlivých směsí lze říct, že přídavek virginu pozitivně ovlivnil vznik dokonalejších krystalů, o čemž svědčí navýšení T_m u všech směsí oproti původnímu materiálu. K nejvýraznějšímu nárustu došlo u vzorku R130.

U druhého ohřevu lze pozorovat stejný trend, avšak T_m se u všech vzorků oproti prvnímu ohřevu zvýšila. Zvýšení T_m bylo zapříčiněno nižší rychlostí chlazení v přístroji oproti chlazení při přípravě vzorků, a vznikly tak dokonalejší krystaly a tlustější lamely.

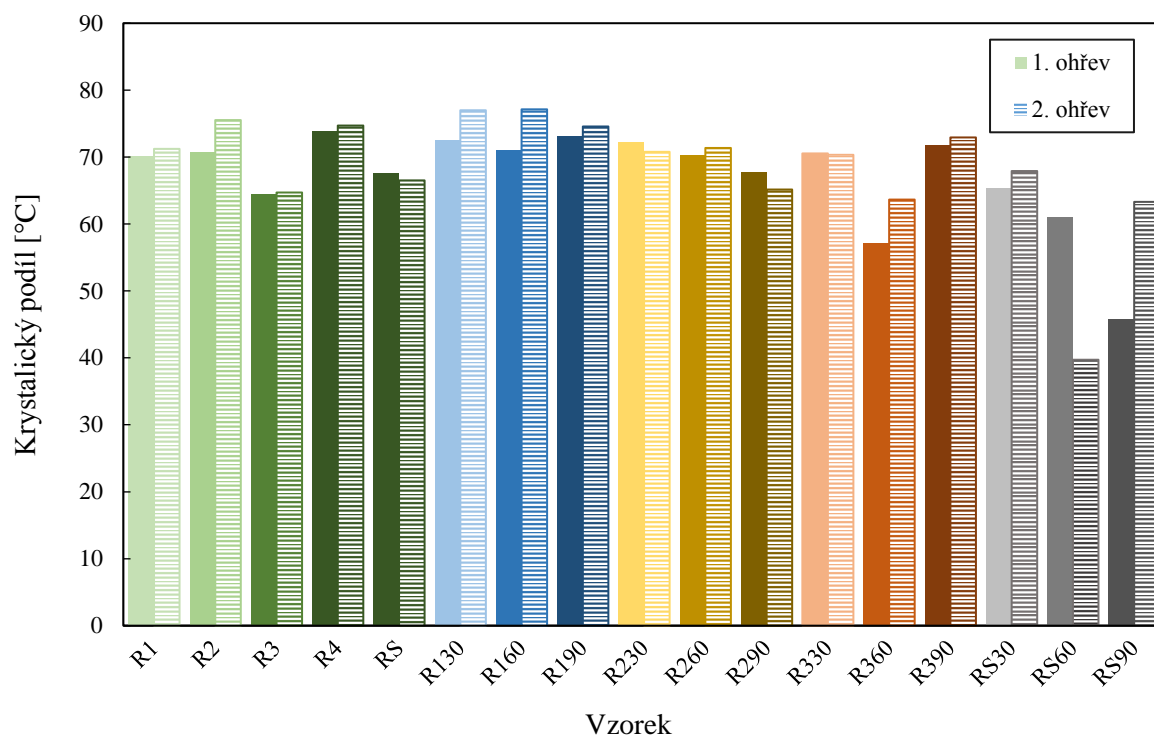
Studované materiály vždy vykristalizovaly do vysokého stupně krystalinity, který se pohyboval v hodnotách nad 60 %. Vyhodnocený w_c z prvního a druhého ohřevu je na obr. 31. Ze získaných dat je zřejmé, že rychlost chlazení výrazně neovlivnila krystalický podíl většiny materiálů. Výjimkou je materiál RS60, RS90, R130–R190, kde došlo ke změnám w_c vlivem rychlosti chlazení. Lze říct, že materiál RS je citlivější na rychlost chlazení a u materiálů R130–R190 lze pomalým chlazením dosáhnout zvýšení už tak vysokého w_c .

Hodnoty teplot krystalizace (T_c) vyhodnocené z prvního a druhého chlazení vzorků jsou zobrazeny na obr. 32. V rámci teplotního rozsahu provedeného měření materiál nedegradoval, protože T_m z prvního a druhého chlazení se lišily o max. $\pm 0,5$ °C. Lze říct, že počet průchodů materiálu extruderem strukturu materiálu nezměnil natolik, aby došlo ke změně T_c , která může stoupnout, jsou-li přítomné látky či degradační produkty působící jako nukleační činidlo, či naopak klesnout, pokud dojde k výraznému naštěpení řetězců. U většiny vzorků

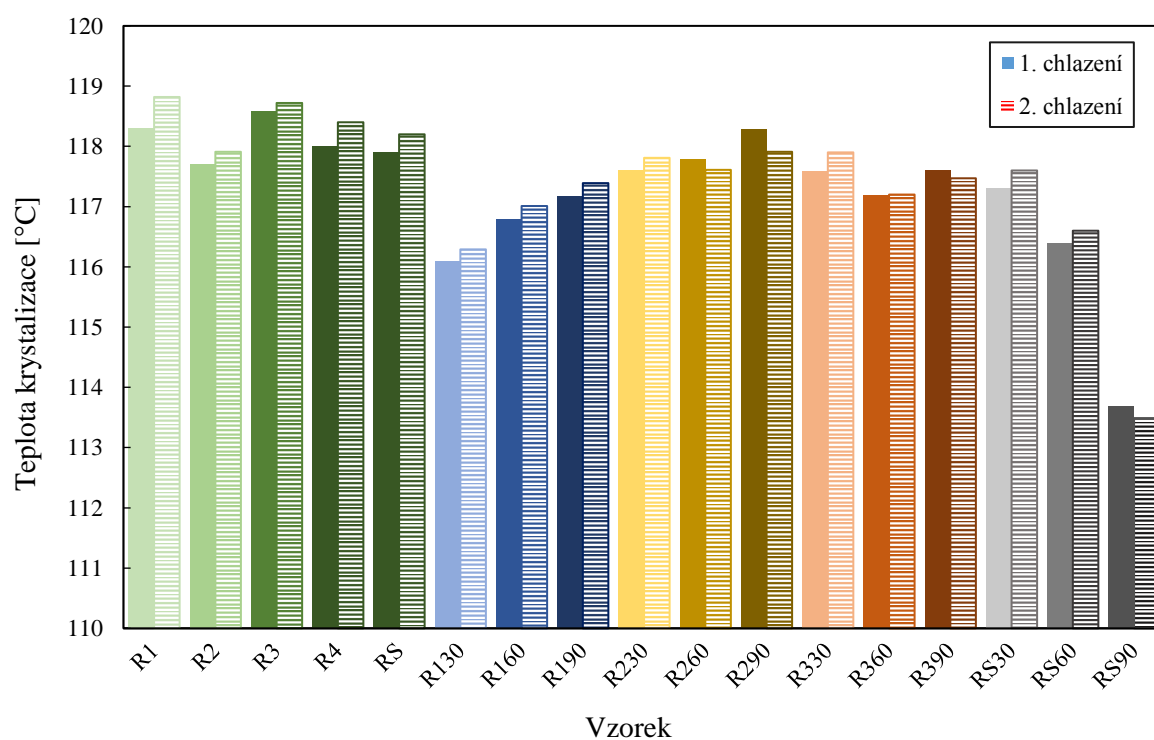
nebyl pozorován ani vliv přidavku regranulátu. Jednou z výjimek byly vzorky R130 a R160, kde sice došlo ke snížení T_c , ale materiál vykristalizoval do vyššího w_c . Další výjimkou byl vzorek RS90, jehož struktura krystalizovala při nejnižší T_c (113,7 °C oproti 118,3 °C pro R1) a také do nejnižšího w_c . Lze tedy říct, že vápenec prokázaný ve vzorku RS neměl funkci nukleačního činidla. U všech vzorků byl pozorovaný krystalizační pík nízké intenzity kolem 85 °C, který poukazuje na dokrystalizaci a vznik malých a pravděpodobně defektních krystalitů.



Obr. 30: Teploty tání vyhodnocené z prvního a druhého ohřevu



Obr. 31: Kryštalický podíl vyhodnocený z prvního a druhého ohřevu



Obr. 32: Teploty kryštalizace vyhodnocené z prvního a druhého chlazení

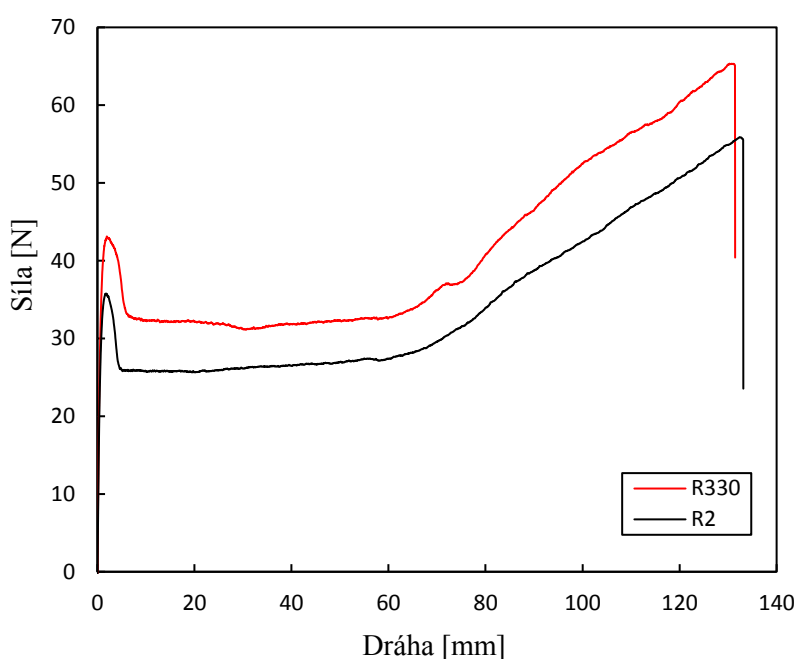
4.5 Mechanické vlastnosti v tahu

Na obrázku obr. 33 jsou příklady tahových křivek vybraných vzorků. Tahové křivky byly u všech vzorků identické a vykazovaly oblast lineární elastickou, nelineární elastickou, mez kluzu, tvorbu krčku, dloužení, deformační zpevnění a bod porušení materiálu.

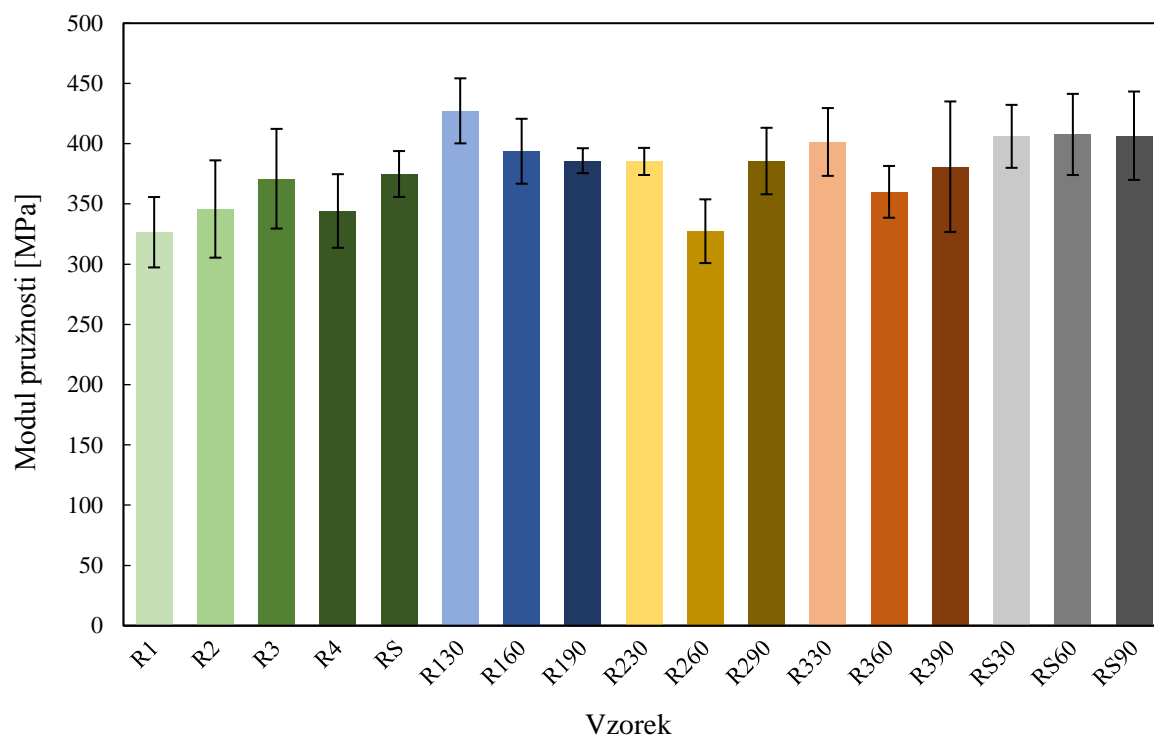
V rámci rozptylu dat nebyl pozorován vliv násobných průchodů extruderem na modul pružnosti materiálů (obr. 34). Lze však konstatovat, že přidavek virginu ve směsích s regranulátem a komerčním recyklátem měl vliv na zvýšení tuhosti materiálu, ovšem na procentuálním množství přídavku nezáleželo. Nejvyšší vliv přídavku byl pozorován u směsí R130–R190 a RS30–R90. Stejný trend byl sledován také u meze kluzu (obr. 35).

Tažnost na mezi kluzu (obr. 36) je v rámci rozptylu dat podobná u všech studovaných vzorků. Výsledky však ukazují, že materiály s nejnižší střední hodnotou modulu pružnosti mají také nejvyšší střední hodnoty tažnosti.

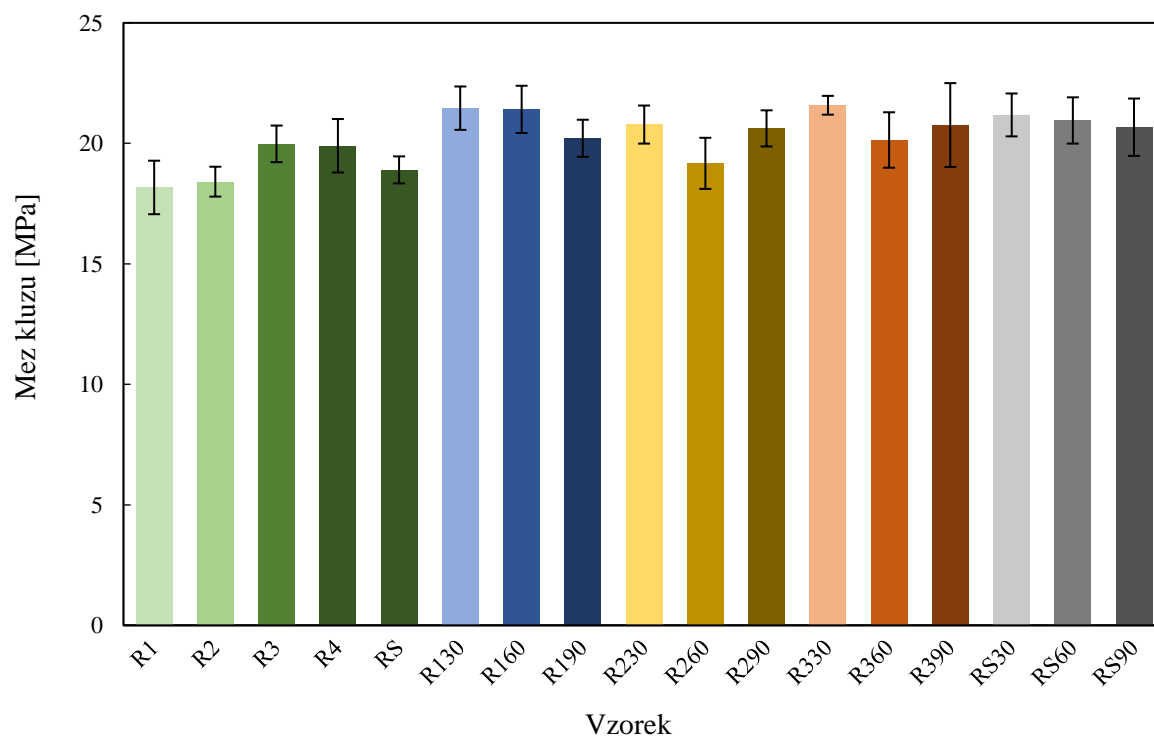
Pevnost při přetržení (obr. 37) zřetelně vzrostla u směsí RS30–RS90 vlivem přídavku virginu a hodnoty těchto vzorků měly, spolu se sérií směsí R130–R190, nejvyšší pevnost ze všech testovaných vzorků. Na tažnost při přetržení (obr. 38) neměl počet průchodů extruderem ani přídavek komerčního recyklátu vliv a hodnoty tažnosti se v rámci rozptylu pohybovaly od 1200 do 1400 %.



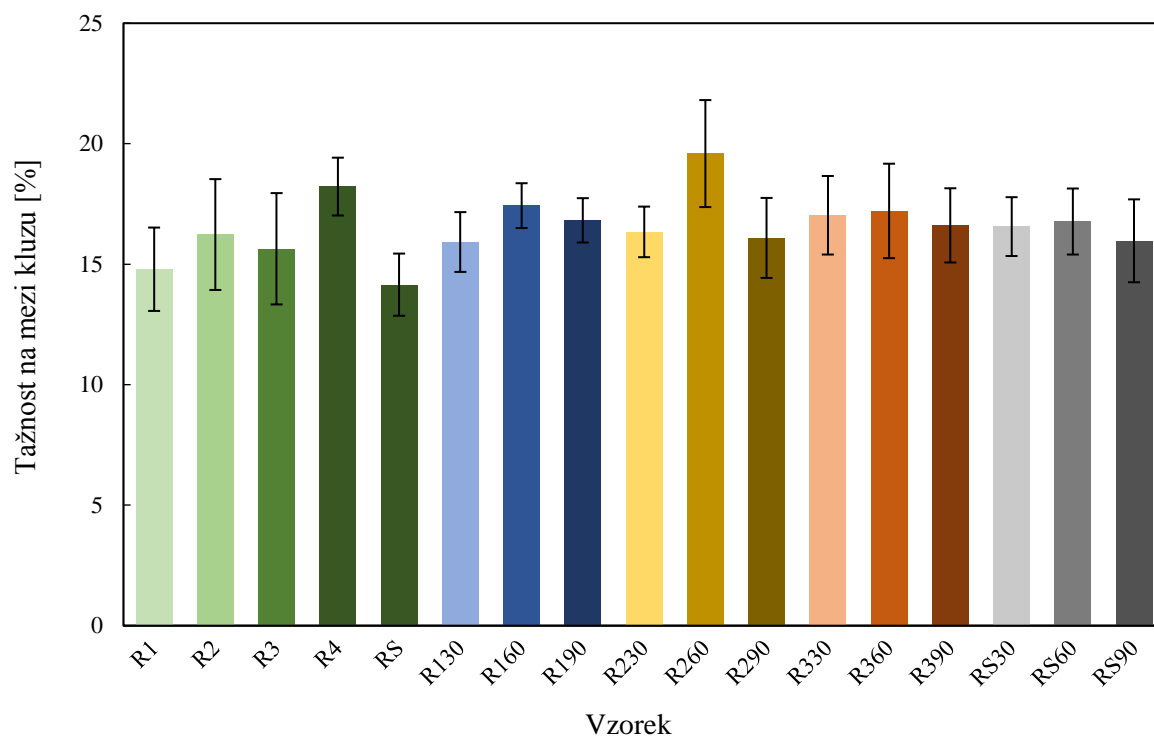
Obr. 33: Tahové křivky pro vzorky R1 a R330



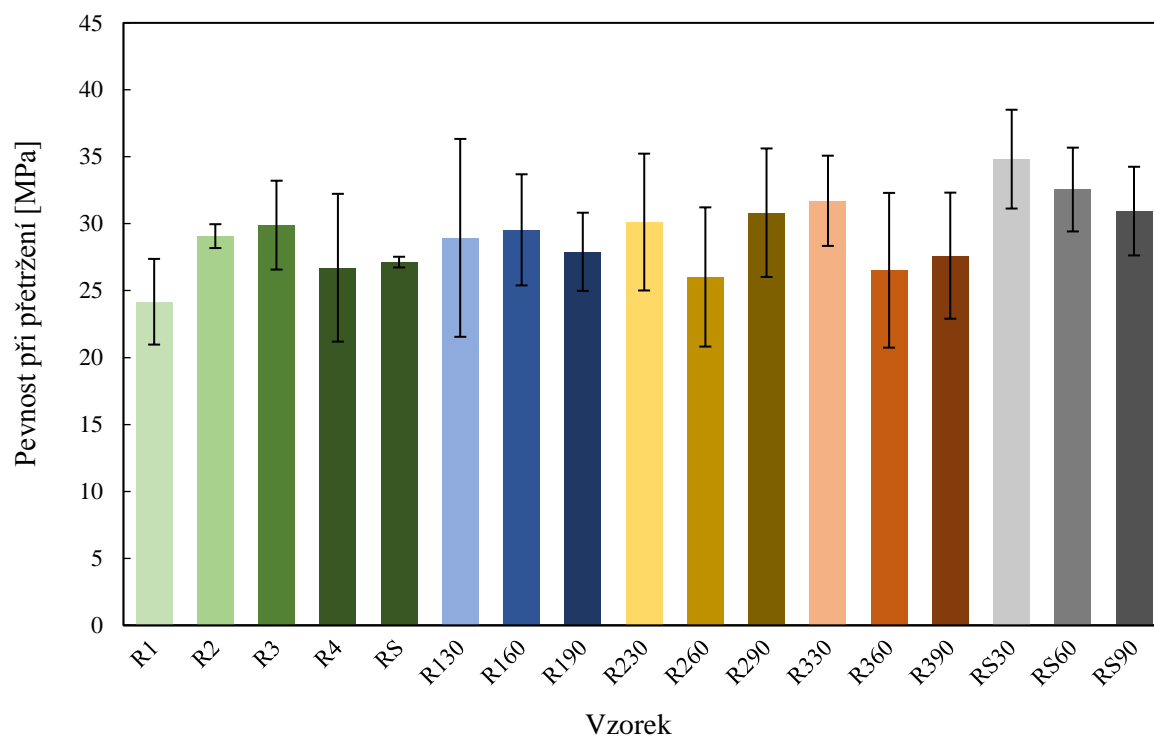
Obr. 34: Modul pružnosti studovaných vzorků



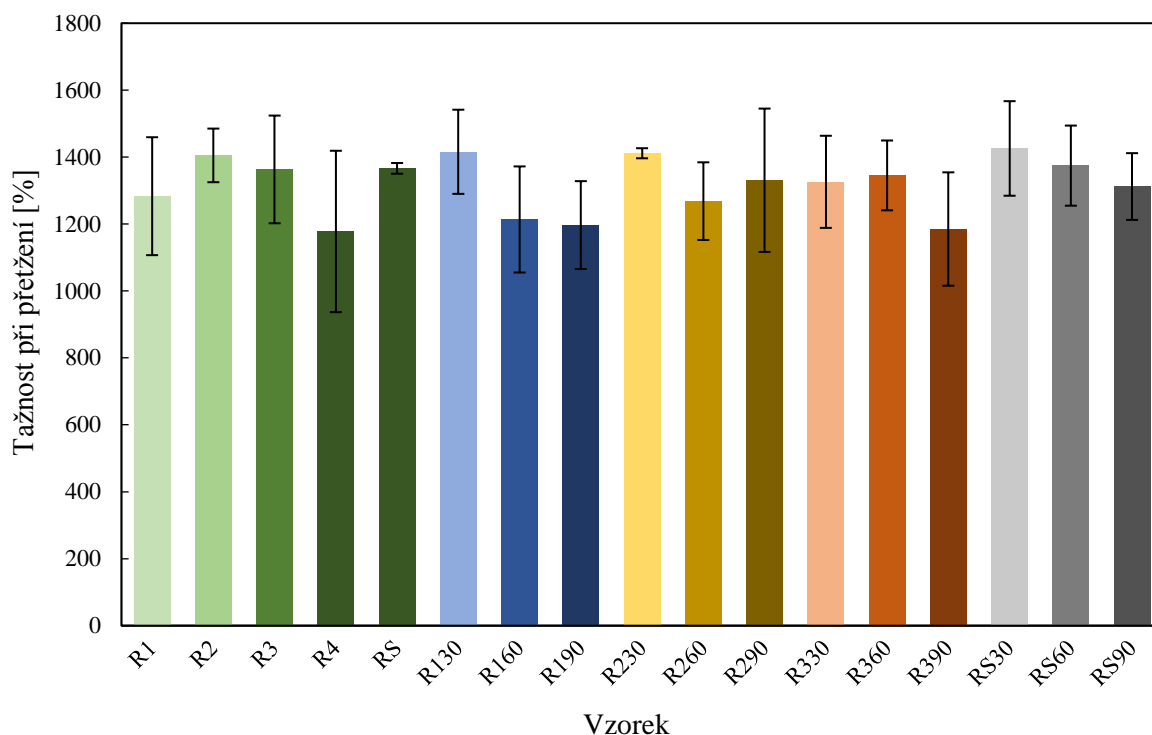
Obr. 35: Mez kluzu studovaných vzorků



Obr. 36: Tažnost na mezi kluzu studovaných vzorků



Obr. 37: Pevnost při přetržení u studovaných vzorků



Obr. 38: Tažnost při přetržení u studovaných vzorků

4.6 Dynamicko-mechanická analýza

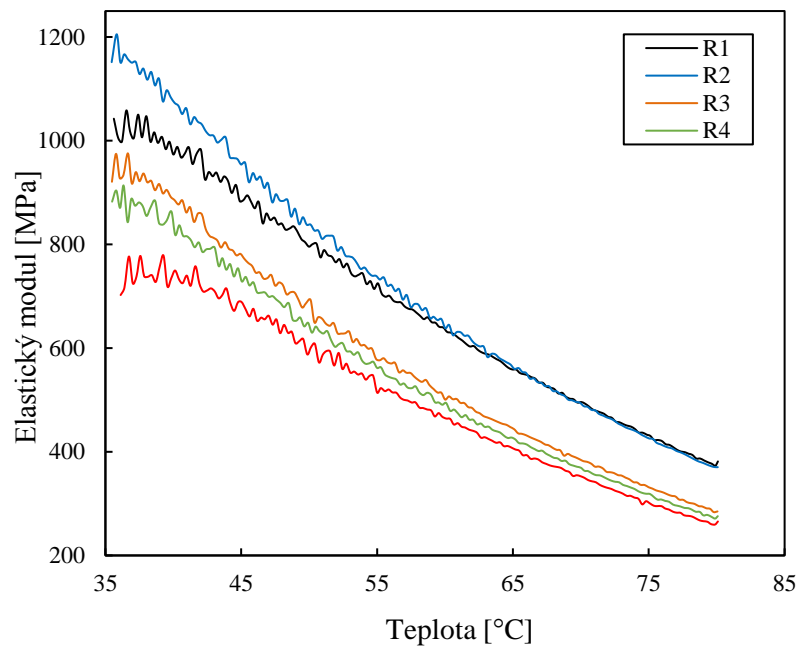
Jako první byl hodnocen vliv počtu zpracovatelských cyklů na tuhost materiálu. Změna modulu byla nejvyšší při teplotě 35 °C a rozdíly mezi vzorky se vytrácely s rostoucí teplotou, přičemž modul s rostoucí teplotou klesal vždy. Při teplotě 35 °C došlo u vzorku R2 ke zvýšení tuhosti oproti vzorku R1 o 9 %, což lze připsat síťování během zpracování. U vzorků R3 a R4 došlo už ke znatelnějšímu nabourání řetězců a elastický modul oproti vzorku R1 klesl. Vzorek RS, pocházející z komerčního recyklátu, prokázal při měření nejnižší tuhost, která byla ve srovnání se vzorkem R1 nižší o 38 %. Při srovnání tuhosti materiálů při teplotách nad 60 °C lze konstatovat, že je tuhost stejná pro vzorky R1 a R2 a velmi podobná také u vzorků R3, R4 a RS. Závislost elastického modulu na teplotě pro vzorky R1–R4 a RS lze vidět na obr. 39, vyčíslené hodnoty elastického modulu pak v tab. 10.

Dále byl zkoumán vliv přídavku recyklátu k virgin materiálu na výslednou tuhost. Jak lze vidět na obr. 40 s přídavkem recyklátu tuhost materiálu klesla o 5–13 % oproti vzorku R1. Vliv procentuálního množství přídavku byl však malý a materiály R130–R190 vykazovaly velice podobné hodnoty tuhosti, které se s rostoucí teplotou měnily srovnatelně jako u vzorku R1. Stejný trend byl prokázán i u dalších zkoumaných směsí. Lze tedy zhodnotit, že ačkoliv přídavek recyklátu výslednou tuhost snižoval, vliv množství přídavku byl zanedbatelný.

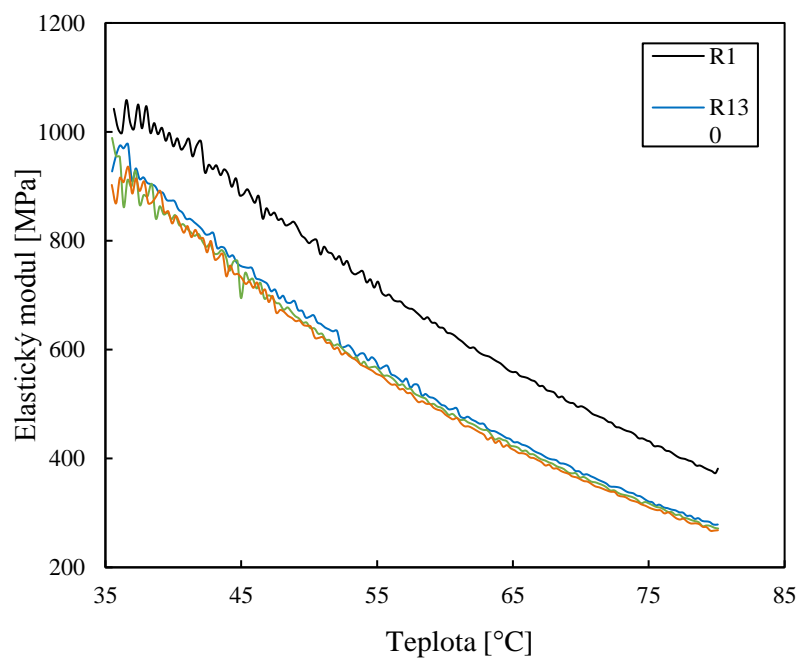
Celkově lze shrnout, že nejvyšší tuhost vykazovaly vzorky R1 a R2, přičemž u ostatních vzorků byla tuhost nižší a srovnatelná. Vzorky R1 a R2 si rozdíl v tuhosti oproti ostatním vzorkům zachovaly v celém měřeném teplotním rozsahu. Závislost elastického modulu na teplotě pro všechny vzorky je zobrazena na obr. 41 a hodnoty při vybraných teplotách jsou spolu s fázovým úhlem při 35 °C uvedeny v tab. 10. Velmi nízké hodnoty fázového úhlu svědčí o tom, že všechny testované materiály byly vysoce elastické.

Tab. 10: Fázový úhel a elastický modul zkoumaných vzorků při vybraných teplotách

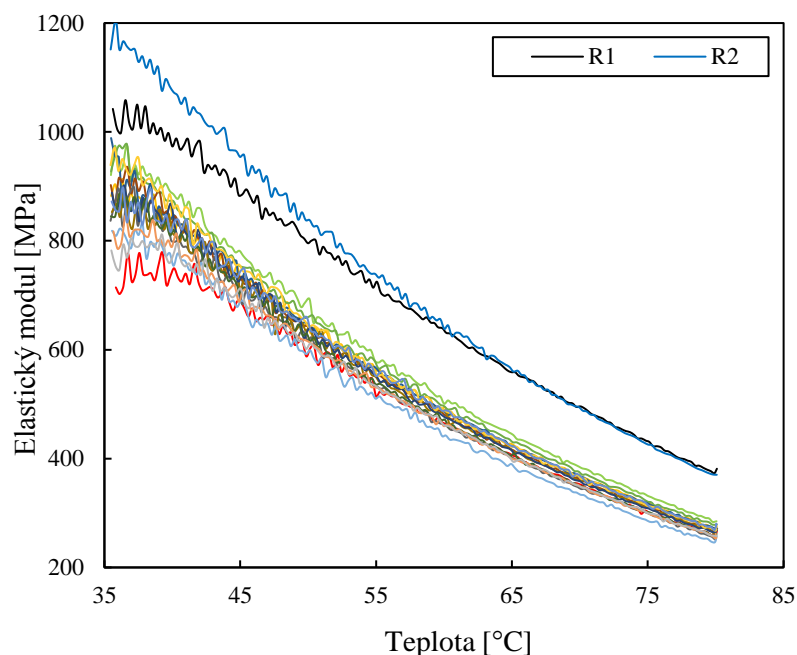
| Vzorek | Fázový úhel δ | Elastický modul [MPa] | | | | |
|--------|----------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 35 °C | 35 °C | 50 °C | 60 °C | 70 °C | 80 °C |
| R1 | 0,07 | 1042 | 800 | 631 | 496 | 381 |
| R130 | 0,05 | 927 | 660 | 490 | 370 | 279 |
| R160 | 0,12 | 989 | 640 | 480 | 366 | 271 |
| R190 | 0,05 | 902 | 642 | 481 | 359 | 268 |
| R2 | 0,04 | 1151 | 838 | 638 | 488 | 370 |
| R230 | 0,02 | 837 | 623 | 460 | 344 | 264 |
| R260 | 0,04 | 853 | 642 | 488 | 358 | 272 |
| R290 | 0,05 | 888 | 642 | 475 | 359 | 268 |
| R3 | 0,03 | 921 | 693 | 501 | 382 | 285 |
| R330 | 0,02 | 845 | 616 | 471 | 349 | 262 |
| R360 | 0,05 | 818 | 599 | 442 | 334 | 256 |
| R390 | 0,05 | 817 | 615 | 463 | 348 | 262 |
| RS | 0,02 | 643 | 602 | 464 | 350 | 266 |
| RS30 | 0,06 | 782 | 611 | 461 | 346 | 258 |
| RS60 | 0,06 | 939 | 642 | 485 | 362 | 276 |
| RS90 | 0,07 | 872 | 635 | 489 | 368 | 276 |
| R4 | 0,05 | 882 | 630 | 494 | 369 | 276 |



Obr. 39: Závislost elastického modulu na teplotě pro vzorky R1, R2, R3, R4 a RS



Obr. 40: Závislost elastického modulu na teplotě pro vzorky R1, R130, R160, R190



Obr. 41: Závislost elastického modulu na teplotě pro všechny vzorky

Z hlediska tuhosti testovaných materiálů byl stejný trend potvrzen analýzou DMA i tahovým testem. Obě metody prokázaly, že první a druhý průchod materiálu extruderem má na výslednou tuhost pozitivní vliv, přičemž u následných průchodů extruderem jsou už změny tuhosti zanedbatelné. Stejný vliv počtu průchodů na tuhost materiálu byl zjištěn také ve studii [33]. Materiál RS měl z pohledu nadmolekulární struktury horší hodnoty, ale lze konstatovat, že jako směs v kombinaci s virgin materiálem měl parametry srovnatelné se sérií vzorků R2 a R3 a z pohledu mechanických vlastností měl parametry srovnatelné se všemi ostatními testovanými vzorky. Přídavek virgin materiálů do směsi s recyklátem i regranulátem měl vždy pozitivní vliv a stejně jako ve studii [29] nebyl sledován vliv procentuálního množství přídavku.

5 ZÁVĚR

Analyzován byl materiál vysokohustotního polyetylenu (HDPE) po několika průchodech extruderem, recyklát získaný pomletím několik let starého černého výrobku z HDPE a jejich směsi s čistým (virgin) HDPE o obsahu 30, 60 a 90 %. U komerčního recyklátu bylo ověřeno, že se jedná o HDPE a zjištěna byla navíc přítomnost vápence v množství 4 hm. %. Lze předpokládat, že vápenec a černé barvivo (ne saze) způsobili zvýšení teplotní stability oproti materiálu po jednom průchodu extruderem (teplota rozkladu byla vyšší o 10 °C). Protože hmotnostní index toku virgin HDPE po prvním a druhém průchodu extruderem stoupl pouze mírně a po třetím a čtvrtém průchodu již došlo k ustálení, lze říct, že došlo pouze k nízkému stupni nabourání HDPE, který by neměl mít vliv na další zpracovatelský proces těchto materiálů. Malá míra degradace se také projevila jen nevýznamnou změnou nadmolekulární struktury.

U materiálu po dvou průchodech extruderem došlo ke zvýšení teploty tání oproti původnímu materiálu, díky vzniku dokonalejších krystalů. Na vznik dokonalejších krystalů měla pozitivní vliv také tvorba směsi s virginem. Všechny připravené materiály byly vysoce krystalické (nad 60 %). Nejnižší krystalický podíl (46 %) vykazala směs virginu s 90 % komerčního recyklátu, jehož krystalický podíl byl 68 % (u virginu 70 %), spolu s nejnižší teplotou krystalizace (114 °C oproti 118 °C u recyklátu), mechanické vlastnosti ale ovlivněné nebyly. Protože po standardním chlazení směs vykryštovala na 63 % při stejné teplotě, lze říct, že je tento materiál nejcitlivější na rychlost chlazení a malé množství virginu způsobilo zpomalení krystalizace. U ostatních materiálů nebyl pozorován výrazný vliv rychlosti chlazení (chlazení při lisování a standardní rychlost chlazení na kalorimetru) na výsledný krystalický podíl. V rámci teplotního rozsahu kalorimetrických měření nedegradoval materiál z komerčního recyklátu, ani materiál po násobné extruzi, protože teploty krystalizace získané z prvního a druhého chlazení se lišily o $\pm 0,5$ °C. Vzhledem k tomu, že komerční recyklát ani jeho směsi při chlazení z taveniny nekryštovaly při vyšší teplotě než virgin, lze říct, že vápenec neměl funkci nukleačního činidla.

Mechanické testy prokázaly, že dva průchody materiálu extruderem mají pozitivní vliv na mechanické vlastnosti; např. elastický modul po druhém průchodu extruderem vzrostl o 9 %, stejně jako přídavek virginu ke komerčnímu recyklátu regenerulátu. Třetí a čtvrtý průchod už měli na mechanické vlastnosti zanedbatelný vliv. Nejhorší vlastnosti v tahu měl materiál komerčního recyklátu, ale směsi s virginem materiálem byly vlastnostmi srovnatelné se vzorky po dvou či třech průchodech extruderem. U žádné ze směsí však nebyl pozorován vliv množství přídavku, což znamená, že nezáleželo na tom, zda byla vytvořena směs obsahující 30 % nebo 90 % recyklátu.

V souhrnu lze konstatovat, že materiál po čtyřech průchodech extruderem byl svou strukturou a mechanickými vlastnostmi srovnatelný s původním materiálem. Materiál získaný z komerčního recyklátu byl hodnocen nejhůře, avšak v kombinaci s přídavkem virginu se nadmolekulární strukturou podobal materiálu po třech až čtyřech průchodech a z pohledu mechanických vlastností byl srovnatelný se všemi testovanými vzorky. Komerční recyklát, všechny testované směsi a materiál, jenž absolvoval až čtyři průchody extruderem tak lze považovat jako způsobilý pro opětovné zpracování.

6 ZDROJE

- [1] ZEMAN, Lubomír. *Vstřikování plastů: teorie a praxe*. Praha: Grada Publishing, 2018. ISBN 978-80-271-0614-1.
- [2] F. P. La Mantia, Handbook of plastics recycling. 2002, Shrewsbury: Rapra Technology Ltd. xvi, p. 442.
- [3] *Strategická výzkumná agenda: Česká technologická platforma PLASTY* [online]. 2019 [cit. 2021-03-02]. Dostupné z: https://www.tpplasty.cz/images/dokumenty/SVA_CTP_Plasty_2019_04.pdf
- [4] DUCHÁČEK, V. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [5] “Poly the all star plastic“, Popular Mechanics. 91 (1). July 1949. pp. 125–129. Retrieved 20 February 2014 – via Googl Books.
- [6] MLEZIVA, Josef. *Polymery: Výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha; Sobotáles, 2000, 544 s. ISBN 8085920727.
- [7] SCO UGBOLUE, ed. *Polyolefin Fibres: Structure, Properties and Industrial Applications*. 2. Woodhead Publishing, 14th June 2017n. 1. ISBN 9780081011324.
- [8] MCDANIEL, Max a Elizabeth BENHAM. *Ethylene Polymers, HDPE*. 2002 by John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved., 22 October 2001n. 1. Dostupné z: doi:10.1002/0471440264
- [9] BĚHÁLEK, L. *Polymery: Temoplasty-základní rozdělení*, Polyolefiny: Polyethylen [online]. 1. Liberec: Svitavy, 2014 [cit. 2016-07-06]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné: publi.cz/books/180/Uvod.html
- [10] BEAUCAGE, Gregory. *The Morphology of Complex Materials* [online]. 1. Rhodes, 2012 [cit. 2021-02-10]. ISBN METN 657 MWF 3-3:50 Baldwin 641. Dostupné z: <http://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/MorphologyofComplexMaterials.html>
- [11] [Petroileum.cz](http://www.petroileum.cz) [online] dostupné z <http://www.petroileum.cz/vyrobky/hdpe.aspx> [cit. 17.10.2020]
- [12] PEACOCK, Andrew J. *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications*. CRC Press; 1st Edition, January 20, 2000. ISBN 978-0824795467.
- [13] WOLF, Carlos R., Maria M. C. FORTE a J. Henrique Z. dos SANTOS. Characterization of the nature of chemical species of heterogeneous Ziegler–Natta catalysts for the production of HDPE. *Catalysis Today*. 30 October 2005n. 1., (107-108), Pages 451-457. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.100>
- [14] CLEMENTS ET AL., Allan. *The Essential Chemical Industry*. 5th edition. UK: Chemical Industry Education Centre 2010, 2019. ISBN ISBN9781853425950.
- [15] LENFELD, Petr. *Technologie vstřikování*. 1. © Code Creator, s.r.o.; distribuce publi.cz, 2016. ISBN 978-80-88058-74-8.
- [16] KREBS, J. *Teorie zpracování nekovových materiálů*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2001. ISBN 80-7083-449-8
- [17] *Hot Runner Mould Injection Manufacture: Injection Molding Suppliers China* [online]. [cit. 2020-11-14]. Dostupné z: <http://www.anole-hot-runner.com/hot-runner-mould.htm>

- [18] BRYCE, Douglas M. *Plastic Injection Molding: manufacturing process fundamental*. Dearborn, Michigan: Society of Manufacturing Engineers, 1996. ISBN 0-87263-472-8.
- [19] KUTA, Kuta Antonín. VŠCHT PRAHA. *Technologie a zařízení pro zpracovávání kaučuků a plastů*. 2007, 203 s. ISBN 978-80-7080-367-7.
- [20] BRANDAU, Otmar. *Extrusion Blow Molding: A Practical and Comprehensive*. Apex Container Tech, 2013. ISBN 9780991990108.
- [21] KUTZ, Myer. *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing, Materials, and Applications*. Elsevier Inc. All rights reserved., 2017. ISBN 978-0-323-39040-8.
- [22] LENFELD, Petr. *Technologie II.: Zpracování plastů. Část 2*. Technická univerzita v Liberci. 2005, s. 138. ISBN 807372037X, 9788073720377.
- [23] Blow & Rotational Molding: Extrusion Blow Molding. *Sinotech* [online]. [cit. 2020-11-17]. Dostupné z: <https://sinotech.com/resources/tutorials/blow-rotational-molding/>
- [24] AGUADO, José. *Feedstock recycling of plastic wastes*. Royal Society of Chemistry, 1999. ISBN 0854045317.
- [25] KIESEL, Raphael, Natalie RUDOLPH a Chuanchom AUMNATE. *Understanding plastics recycling: economic, ecological and technical aspects of plastic waste handling*. 2017. ISBN 978-1-56990-677-4.
- [26] NEUHÄUS, Emill. *Problematika vstřikování recyklovaných termoplastů*. MM spektrum: Odborně-vzdělávací a zpravodajský portál z oblasti strojírenství a navazujících oborů. 2011 / 1, 16.02.2011 (Strana 34), 110116.
- [27] Schéma třídící linky [online]. [cit. 2020-12-10]. Dostupné z: <http://www.schwakov.cz/cs/recyklace-plastu>
- [28] ALZERRECA, Mathias, Michael PARIS, Olivier BOYRON, Dominique ORDITZ, Guy LOUARN a Olivier CORREC. *Mechanical properties and molecular structures of virgin and recycled HDPE polymers used in gravity sewer systems*. *Polymer Testing* [online]. 2015, 46, 1-8 [cit. 2021-04-11]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2015.06.012
- [29] PATTANAKUL, C., S. SELKE, C. LAI a J. MILTZ. *Properties of recycled high density polyethylene from milk bottles*. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 43(11), 2147-2150 [cit. 2021-04-11]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1991.070431122
- [30] RAMÍREZ-VARGAS, E., Z. SANDOVAL-ARELLANO, J. S. HERNÁNDEZ-VALDEZ, J. G. MARTÍNEZ-COLUNGA a S. SÁNCHEZ-VALDÉS. *Compatibility of HDPE/postconsumer HDPE blends using compatibilizing agents*. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2006, 100(5), 3696-3706 [cit. 2021-04-11]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.23214
- [31] ELSHEIKHI, Salah A. a Mahmud A. ELJAARANI. *Material Reprocessing Through Blow Molding in Misurata - Libya*. THE INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING AND INFORMATION TECHNOLOGY (IJEIT),. Libya, June 2017, 3(2). ISSN 2410-4256.

- [32] SANTOS, Jardel Nobrega Dos a Raghavan JAYARAMAN. A Study Of The Thermal And Mechanical Properties Of Recycled Crosslinked Hdpe. *Progress in Canadian Mechanical Engineering* [online]. York University Libraries, 2018, 2018-05-30, 103(7), - [cit. 2021-04-11]. ISBN 9781773550237. ISSN 0032-6895. Dostupné z: doi:10.25071/10315/35236
- [33] MNIF, Ridha a Riadh ELLEUCH. *Effects of reprocessing cycles and ageing on the rheological and mechanical properties of virgin-recycled HDPE blends* [online]. 2015, 103(7) [cit. 2021-04-11]. ISSN 0032-6895. Dostupné z: doi:10.1051/mattech/2015056
- [34] DVOŘÁK, Jaroslav, ed. METODIKY A NORMY: Hmotnostní (MFR) a objemový (MVR) index toku taveniny [online]. 2018 [cit. 2021-04-09]. Dostupné z: <https://www.testsysteme.cz/stanoveni-hmotnostniho-mfr-objemoveho-mvr-indexu-toku-taveniny>
- [35] KANIA, Patrik. *Infračervená spektroskopie* [online]. Praha, 2006 [cit. 2021-5-9]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected>. VŠCHT Praha
- [36] KÄPPLER, Andrea, Dieter FISCHER, Sonja OBERBECKMANN, Gerald SCHERNEWSKI, Matthias LABRENZ, Klaus-Jochen EICHHORN a Brigitte VOIT. Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2016, 408(29), 8377-8391. ISSN 1618-2642. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-016-9956-3
- [37] BLAŽEK, Antonín. Termická analýza. 1. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1972.
- [38] BÁLKOVÁ, Radka. Struktura a vlastnosti polymerních materiálů [online]. Brno, 2009 [cit. 2021-02-12]. Dostupné z: <https://moodle.vutbr.cz/course/view.php?id=223110>
- [39] WUNDERLICH, Bernhard. Thermal Analysis of Polymeric Materials. Berlin: Springer, 2005, 907 s. ISBN 3-540-23629-5.
- [40] EHRENSTEIN, Gottfried W, Gabriela RIEDEL a Pia TRAWIEL. Thermal analysis of plastics: theory and practice. Cincinnati: Hanser Gardner Publications [distributor], c2004. ISBN 3446226737.
- [41] BĚHÁLEK, L. KATEDRA STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE. Stanovení tahových vlastností polymerů [online]. 2005 [cit. 2021-09-04]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/laboratore/N/4bb.pdf
- [42] Mechanické zkoušení kovových materiálů.pdf: Laboratoř mechanického zkoušení kovových materiálů [online]. Praha [cit. 2021-04-09]. Dostupné z: <https://ukmki.vscht.cz>. VŠCHT.
- [43] Kontrolní a zkušební metody: Termické analýzy [online]. 1. Zlín, 2017 [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf
- [44] Dynamic Mechanical Analysis (DMA) [online]. 1. Selb, Germany: NETZSCH [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/contract-testing/methods/dynamic-mechanical-analysis-dma/>
- [45] EHRENSTEIN, GW. Polymeric Materials Structure–Properties–Applications. Munich Carl Hanser Verlag, 2001. 279 p. ISBN 3-446-21461-5.

7 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | |
|-----------|---|
| PE | polyetylen |
| ULDPE | polyetylen s velmi nízkou hustotou |
| LDPE | polyetylen s nízkou hustotou |
| LLDPE | lineární polyetylen s nízkou hustotou |
| MDPE | polyetylen se střední hustotou |
| HDPE | polyetylen s vysokou hustotou |
| HMW-HDPE | polyetylen s vysokou molekulovou hmotností |
| UHMW-HDPE | polyetylen s velmi vysokou molekulovou hmotností |
| XHDPE | sít'ovaný polyetylen s vysokou hustotou |
| PA | polyamid |
| PC | polykarbonát |
| POM | polyoxymetylen |
| PS | polystyren |
| ABS | akrylonitril butadien styren |
| PP | polypropylen |
| MWD | distribuce molární hmotnosti |
| ZN | Ziegler-Nattovi katalyzátory |
| MFI | index toku taveniny |
| MFR | hmotnostní index toku taveniny |
| MVR | objemový index toku taveniny |
| MW | molekulová hmotnost |
| DSC | diferenční kompenzační kalorimetrie |
| DMA | dynamicko-mechanického analýza |
| TGA | termogravimetrická analýza |
| FTIR | infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací |
| ATR | zeslabený celkový odraz |
| EXO | exotermní děj |
| LRV | lineární visko-elastická oblast |
| IR | Infračervené záření |
| A | absorbance |
| T | transmitance |
| T_g | teplota skelného přechodu |
| T_c | teplota krystalizace |
| T_m | teplota tání |
| m_{nom} | zatížení |
| m | hmotnost |
| hm. % | hmotnostní procenta |
| S | plocha hlavy pístu |
| l | dráha |
| t | čas |
| ρ | hustota |

| | |
|----------------|---|
| C_p | tepelná kapacita |
| ΔH | změna entalpie |
| ΔH_m | entalpie tání polymeru |
| $\Delta H_m 0$ | entalpie tání 100% krystalického polymeru |
| G^* | smykový modul |
| E^* | tahový modul |
| w_c | stupeň krystalinity |
| s_y | mez pevnosti |
| e_{tb} | maximální prodloužení |
| e_y | mez kluzu |
| ω | úhlová frekvence |
| δ | fázový úhel |
| obr. | obrázek |
| tab. | tabulka |
| tis. | tisíc |
| mil. | milion |